THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

André JÉVANOFF

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

1ère Thèse - HYDROGENATION CATALYTIQUE EN PHASE GAZEUSE DE L'HEXYNE -1 ET DE L'HEXENE -1

2ème Thèse - ETUDE DE LA CRISTALLINITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

Soutenues le 1er Juillet 1961 devant la Commission d'Examen

MM. N. LOZAC'H . . . . Président.

R. ROMANET . . . . } Examinateurs.
Ch.PINAZZI . . . . }

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE CAEN

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGENIEUR - DOCTEUR

par

André JÉVANOFF

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

1ère Thèse - HYDROGENATION CATALYTIQUE EN PHASE GAZEUSE DE L'HEXYNE -1 ET DE L'HEXENE -1

2ème Thèse - ETUDE DE LA CRISTALLINITE DES SUBSTANCES MACROMOLECULAIRES

Soutenues le 1er Juillet 1961 devant la Commission d'Examen

MM. N. LOZAC'H . . . . Président.

R. ROMANET . . . . } Examinateurs.
Ch.PINAZZI . . . . }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE CAEN
FACULTE DES SCIENCES
=-=-=

ANNEE SCOLAIRE 1960-1961

PERSONNEL ENSEIGNANT DE LA FACULTE DES SCIENCES

MM.	LOZAC'H	Doyen, Professeur (Chimie)
	DANGEARD	Professeur (Géologie)
	SCHERER	Professeur (Physique Générale)
	APERY	Professeur (Calcul différentiel et Intégral)
	JACQUET	Professeur (Microbiologie)
	BOCQUET	Assesseur, Professeur (Zoologie)
	COLOMBANI	Professeur (Physique)
Mme.	WALTER-LEVY	Professeur (Chimie)
MM.	PITOT	Professeur (Botanique)
	CAMPBELL	Professeur (Mécanique rationnelle)
	BACHELET	Professeur (Chimie)
	MALLIAVIN	Professeur (Mathématiques)
	VIALLE	Professeur (Chimie)
	COJAN	Professeur (Physique)
	PALLU de la BARRIERE	Professeur (Mathématiques)
	PHAM	Professeur (Mathématiques)
	GIACOMO	Professeur (Physique)
	REY	Professeur (Zoologie)
	MONIER	Professeur (Minéralogie)
	CONIA	Professeur (Chimie)
	PAREYN	Professeur (Géologie)
	BINET	Professeur sans chaire (Botanique)
	ROMANET	Professeur sans chaire (Chimie)
	NATAF	Professeur sans chaire (Mathématiques)
	THUREAU	Professeur sans chaire (Electronique)
	DOGUET	Maître de Conférences (Biologie Végétale)
	CABANNES	Maître de Conférences (Physique)
	RYBAK	Maître de Conférences (Physiologie Animale)
	MABBOUX-STROMBERG	Maître de Conférences (Physique)
	GIRAULT	Maître de Conférences (Mathématiques)
	SCHAAL	Maître de Conférences (Chimie)
	GEFFROY	Maître de Conférences (Mathématiques)
	BARRAT	Maître de Conférences (Physique)
	BERNARD	Maître de Conférences (Chimie)
	LEGROS	Maître de Conférences (Physique)
	GAULT	Maître de Conférences (Chimie)
	SALMON	Maître de Conférences (Physique)
Mle.	DEMEUSY	Maître de Conférences (Biologie)
MM.	MOLLIER	Maître de Conférences (Chimie)
	PINAZZI	Maître de Conférences (Chimie)
	GRAF	Maître de Conférences (Physique)
	KAUFFMANN	Maître de Conférences (Microbiologie)
Mme.	CONNES	Maître de Conférences (Physique)

M. CAUCAL — Secrétaire Principal des Facultés

=-=-=-=-=-=

A Monsieur le Professeur

R. ROMANET

A mes parents

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542709_0024

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Générale de l'Université de Caen sous la direction de Monsieur le Professeur R. ROMANET.

Qu'il me soit permis de lui exprimer mes remerciements et ma plus profonde gratitude pour ses conseils et l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Je prie Monsieur le Doyen N. LOZAC'H qui a accepté la Présidence de ce Jury de croire à ma plus respectueuse reconnaissance.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur Ch. PINAZZI qui a bien voulu accepter de faire partie de ce Jury.

Je remercie la Direction de la Société Esso Standard des facilités matérielles qu'elle m'a accordées, en particulier, de m'avoir permis de faire des déterminations physiques dans ses laboratoires.

Je remercie enfin mes camarades et amis ainsi que le personnel des divers services qui ont pu faciliter mon travail.

TABLE DES MATIERES

SYMBOLES ET SIGNIFICATION DES INDICES

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE
Préparation des hydrocarbures et des catalyseurs

Page

A. PREPARATION DES ALCYNES

I - GENERALITES 1

1. Méthodes de désaturation 1
2. Méthodes de dégradation 2
3. Méthodes de synthèse 2

II - PARTIE EXPERIMENTALE 7

1. Amidure de sodium 8
2. Acétylure de sodium 8
3. Alcynes -1 9
4. Alcynes -n ($n \neq 1$) 10
5. Diiodoacétylène 11

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE A 13

B. PREPARATION ET ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

I - PREPARATION 14

1. Généralités 14
2. Préparation proprement dite 17

II - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES 20

1. Détermination des surface et volume massiques 20
2. Taux de sorption et dosage gravimétrique du nickel 22
3. Mise au point d'une méthode de détermination de la masse volumique "vraie" des substances poreuses 26

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE B 34

DEUXIEME PARTIE

Hydrogénation catalytique en phase gazeuse

A. GENERALITES

I. LA CHIMISORPTION SUR LES METAUX 36

1. Chimisorption de l'hydrogène 36
2. Chimisorption de l'éthylène 38
3. Chimisorption de l'acétylène 39

II - HYDROGENATION DES ALCENES SUR LES CATALYSEURS AU NICKEL 39

1. Résultats cinétiques 39
2. Mécanismes proposés 40

III - HYDROGENATION DES ALCYNES SUR LES CATALYSEURS METALLIQUES 43

1. Résultats cinétiques 43
2. Mécanisme proposé 45

IV - REACTIONS PARASITES 46

1. Polymérisations 46
2. Isomérisations 46
3. Cracking 46

B. PARTIE EXPERIMENTALE

I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL 47

II - CONDUITE D'UNE EXPERIENCE 48

III - ESSAIS PRELIMINAIRES 49

IV - RESULTATS 50

1. Hexyne -1 50
2. Hexène -1 61

C. DISCUSSION

I - HYPOTHESES DE CALCUL 68

II - DISCUSSIONS DES RESULTATS 71

1. Hexyne -1 71
2. Hexène -1 78

BIBLIOGRAPHIE DE LA DEUXIEME PARTIE 83

CONCLUSION 85

ANNEXE

S Y M B O L E S

Coefficient de volatilités relatives	α
Surface massique	S_g
Volume massique des pores	V_g
Rayon moyen des pores	r
Diamètre moyen des pores	ϕ
Masse volumique "vraie"	ρ_v
Masse volumique apparente	ρ_a
Porosité	P_{cat}
Masse volumique (liquide)	d
Coefficient de compressibilité	β
Tension superficielle	σ_{liq}
Viscosité	η_{liq}
Perméabilité	P_{liq}
Nombre d'Avogadro	$\mathcal{N}$
Temps	t

Chaleur de chimisorption	E
Energie d'activation apparente	E_{app}
Energie d'activation vraie	E_{vrai}
Pression totale	P
Pression atmosphérique	P_A
Pression partielle	p
Vitesse	$v = -\left(\frac{dP}{dt}\right)$
Coefficient d'adsorption	λ
Taux de couvrage	θ
Constante de vitesse	k
Concentration superficielle de x	$(x)_s$
Concentration volumique de x	(x)
Température °Centigrade	θ
Température absolue	(H)

Signification des indices

au temps t = o	o
acétylène	a
éthylène	e
hydrogène	H_2
hydrocarbure	H.C.
hexène -1	hex
hexyne -1	hexy

INTRODUCTION

L'hydrogénation catalytique de l'éthylène et de l'acétylène sont étudiées depuis longtemps; cependant les mécanismes concernant ces réactions sont loin d'être élucidés. Quant à l'hydrogénation des homologues supérieurs de ces deux hydrocarbures, elle a surtout été examinée d'une façon qualitative; les difficultés théoriques et pratiques que soulève une telle étude sont nombreuses.

Dans la première partie de ce travail, nous avons préparé quelques alcynes et quelques catalyseurs dont nous avons déterminé les constantes physico-chimiques les plus importantes, en particulier nous avons été amenés à mettre au point une méthode de détermination de la densité "vraie" des substances poreuses.

Dans la deuxième partie nous avons construit un appareil d'hydrogénation "statique" permettant de suivre l'évolution des réactions d'hydrogénation par variation de la pression totale. Nous avons ensuite étudié l'influence des divers paramètres sur la vitesse initiale d'hydrogénation de l'hexyne -1 et de l'hexène -1 et cherché un mécanisme permettant d'interpréter ces résultats.

PREMIERE PARTIE

PREPARATION des HYDROCARBURES
et des CATALYSEURS

—//—

A_ PREPARATION DES ALCYNES

I - GENERALITES

Les alcynes peuvent se préparer par désaturation, dégradation ou synthèse.

1 - Méthodes de désaturation

Elles consistent à enlever des molécules d'halogène à des composés du type $R - CX_2 - CX_2 - R'$ et $R - CX = CX - R'$ ou d'hydracide à $R - CH = CX - R'$, $R - CH_2 - CX_2 - R'$ et $R - CHX - CHX - R'$. Dans le premier cas les agents de désaturation sont la poudre de zinc en suspension dans l'alcool ou le sodium en suspension dans un solvant inerte. Dans le deuxième cas on utilise en général la potasse ou l'amidure de sodium.

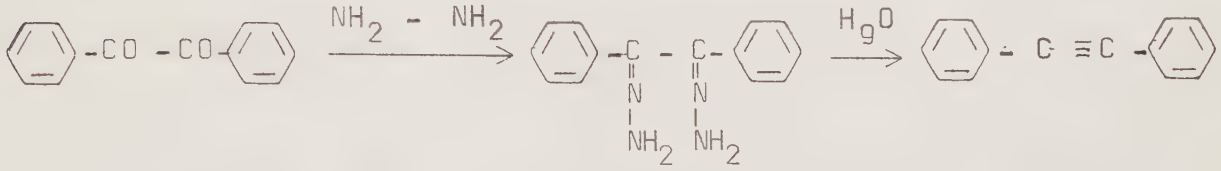
a) La potasse

FAVORSKY (1) et CAZENEUVE (2) utilisent la potasse alcoolique en tube scellé. Le même réactif est aussi employé à reflux (6). HESSLER préconise l'emploi de la potasse fondue (4). Mais la potasse fait migrer la triple liaison vers l'intérieur de la molécule, les rendements sont inférieurs à 50 % et la séparation des isomères est difficile. Aussi l'emploi de la potasse est réservé à l'enlèvement de la première molécule d'hydracide aux hydrocarbures dihalogénés et à la préparation d'alcynes dans le cas où la migration de la triple liaison est impossible. Ainsi NEF prépare le phénylacétylène (3) et DARZENS le cyclohexylacétylène (5).

b) L'amidure de sodium

MEUNIER et DESPARMET se servirent de ce réactif pour obtenir de l'acétylène (7). BOURGUEL l'utilise pour préparer les alcynes - 1 (8). L'amidure de sodium est utilisé dans l'ammoniac liquide (9), (11) ou en suspension dans un solvant à froid pour enlever la première molécule d'hydracide et entre 110 - 160° C pour préparer l'alcyne. Cet agent de désaturation fait migrer la triple liaison en position 1 et BODROUX suggère d'ajouter de la monophénylamine dont l'action isomérisante est plus grande (10).

Notons une réaction particulière due à CURTIUS (12)



2 - Méthodes de dégradation

Il est facile de créer une triple liaison en α d'un groupe carboxylique et de décarboxyler l'acide α acétylénique par la chaleur.

3 - Méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèse font appel aux dérivés sodés (ou lithiés) acétyléniques ou aux dérivés organomagnésiens.

a) Dérivés sodés

a.1. Action de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide

a.1.1. Préparation de l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide

$$2\ NH_3 + 2\ Na \longrightarrow 2\ Na\ NH_2 + H_2$$

$(NH_3$ liq.)

La réaction est amorcée avec 0,2g $Fe\ (NO_3)_3$, 9 H_2O pour 1 atome-gramme de Na (14), (16).

a.1.2. Préparation de l'acétylure de sodium àpartir de l'amidure de sodium

Cette réaction est due à PICON.

$$2\ Na\ NH_2 + HC \equiv CH \longrightarrow Na\ C \equiv C\ Na + 2\ NH_3$$

$(NH_3$ liq.)

$$Na\ C \equiv C\ Na + HC \equiv CH \longrightarrow 2\ Na\ C \equiv CH$$

$(NH_3$ liq.)

Un courant d'acétylène barbotte dans la suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Le diacétylure blanc se transforme en monoacétylure de sodium avec un excès d'acétylène (15).

a.1.3. Préparation des alcynes (17) à (22)

- Alcynes -1- :

Ils se préparent suivant la réaction :

$$HC \equiv C\ Na + RX \longrightarrow RC \equiv CH + Na\ X$$

$(NH_3$ liq.)

- Alcynes -n- : $(n \neq 1)$

Ils se préparent suivant la réaction :

$$RC \equiv C\ Na + R'X \longrightarrow RC \equiv CR' + Na\ X$$

$(NH_3$ liq.)

Le reste alcoyle R le plus lourd est introduit en premier.

L'agent d'alcoylation RX peut être :

- un sulfate ou un sulfonate d'alcoyle :

$$R\ SO_3\ Ar + R'C \equiv CNa \longrightarrow Na\ SO_3\ Ar + R'C \equiv CR$$

$$(R)_2\ SO_4 + R'C \equiv CNa \longrightarrow Na\ SO_4\ R + R'C \equiv CR$$

Il est préférable d'utiliser $(CH_3)_2\ SO_4$ et $(C_2H_5)_2\ SO_4$ à $CH_3\ Br$ et $C_2H_5\ Br$.

Il faut toutefois noter que seul un reste R sur deux est consommé dans la réaction

- un halogénure d'alcoyle.

Les halogénures primaires donnent de bons résultats. Les halogénures secondaires, tertiaires et primaires du type $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2X$ ne donnent que des traces d'alcynes, le produit principal est l'alcène formé par déshydrohalogénation.Les halogénures aromatiques ne donnent aucun résultat.

La réactivité de l'halogénure augmente avec la masse atomique de X, mais l'iode donne des réactions secondaires. On utilise en général le brome. Les rendements sont de l'ordre de 60 à 80 % et les séparations de l'alcyne et de l'halogénure d'alcoyle se font par distillation. Pour un même halogène la réactivité de R X semble diminuer avec la masse de R.

Les rendements peuvent être diminués au cours de l'hydrolyse très exothermique : pertes par évaporation dans le cas des alcynes très volatils d'une part, migration de la triple liaison à chaud en milieu alcalin d'autre part.

Les réactions secondaires, peu importantes au point de vue quantitatif, sont nombreuses. Elles aboutissent à la formation

- d'oléfines $R\ CH_2 - CH_2X \xrightarrow{OH^-} R\text{-}CH = CH_2$

- d'amines $RX \xrightarrow{NH_3} RNH_2$, R_2NH et R_3N (surtout si X = I)

- d'éthers et d'alcools en présence d'humidité :

$$RX \xrightarrow{NaOH} RONa \xrightarrow{RX} ROR$$

- d'hydrocarbures acétyléniques disubstitués :

$$RC \equiv CH + NaC \equiv CH \rightleftharpoons RC \equiv CNa + HC \equiv CH$$

- de polymères : la polymérisation peut être initiée par des péroxydes dûs à l'air ou au dioxyde de sodium.

- d'isomères formés par migration de la triple liaison en milieu alcalin.

- d'alcools acétyléniques si de l'acétone est entraînée au sein de la réaction :

$$CH_3 - CO - CH_3 + HC \equiv CH \longrightarrow HO - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - C \equiv CH$$

a.2. Action de l'amidure de sodium dans un solvant organique

a.2.1. Préparation de l'acétylure de sodium selon RUTLEDGE (23)

Des particules de sodium de 10 à 25 μ sont mises en suspension dans le xylène; on envoie ensuite un courant d'acétylène à 100 - 110°C.

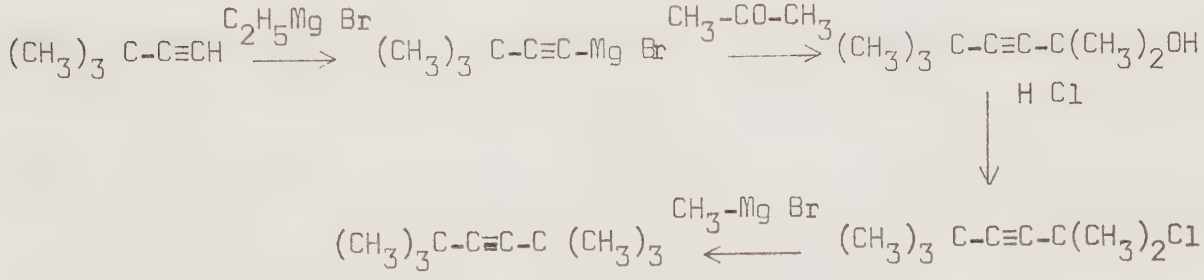
a.2.2. Préparation des alcynes selon RUTLEDGE (24)

Le sulfate diméthylique réagit avec l'acétylure de sodium dans le xylène. Les deux groupes méthyle du sulfate d'alcoyle seraient utilisés. Des mélanges de xylène et de diméthylformamide sont de bons milieux d'alcoylation de l'acétylure de sodium par les bromures d'alcoyle.

b) Dérivés organomagnésiens

Cette méthode permet de réussir des synthèses qui échouent avec la méthode qui fait intervenir le dérivé sodé acétylénique.

On peut par exemple préparer des alcynes ramifiés (26)



Comme l'a montré NIEWLAND (25) la réaction :

$$RC \equiv C\text{-}Mg\ X + R'X \longrightarrow RC \equiv CR' + Mg\ X_2$$

peut être réalisée avec le sulfate diméthylique.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

Pour le travail que nous nous proposons de faire, nous avons besoin d'alcynes à chaîne droite de grande pureté. Nous nous adressons donc aux méthodes de préparation qui permettent d'obtenir des produits les plus faciles à purifier. Nous avons choisi la méthode de synthèse qui fait intervenir le dérivé sodé acétylénique dans l'ammoniac liquide. Cette méthode donne de meilleurs résultats que la méthode de RUTLEDGE tant du point de vue des rendements que de facilité de séparation de l'alcyne préparé. Nous ne faisons appel aux méthodes de désaturation que dans le cas où la migration de la triple liaison est impossible.

Les alcynes que nous avons préparés sont purifiés par distillation de précision et la pureté des produits obtenus est vérifiée par chromatographie en phase gazeuse.

La colonne PODBIELNIAK utilisée a les caractéristiques suivantes : colonne à garnissage préformé; hauteur utile environ 40 cm; diamètre intérieur 8 mm. Elle est entourée d'une double paroi argentée et sous vide. Le prélèvement intermittent est opéré sur la phase condensée en tête de colonne, il est fait à l'aide d'un clapet électromagnétique commandé par un "timer" mécanique qui permet d'obtenir le rapport de rétrogradation désiré. La température est lue en tête de colonne à l'aide d'un thermocouple, la différence de potentiel est mesurée par la méthode d'opposition, la précision de la lecture de la température est de 1/4 °C. L'appareil à distiller peut fonctionner sous vide, la pression désirée est maintenue constante en tête de colonne par un dispositif automatique.

L'efficacité est d'environ 40 plateaux théoriques à reflux total. Montrons sur un exemple l'intérêt primordial qu'il y a à utiliser des méthodes de préparation ne donnant pas d'isomères :

La différence des points d'ébullition entre l'hexyne-2 et l'hexyne -3 est de 3,5 °C, le coefficient de volatilités relatives α pour ces deux corps est donc à peu près 1,10, dans ces conditions il faut environ 100 plateaux théoriques à reflux total pour avoir 99 % du corps le plus volatil dans le distillat. La retenue dynamique de la colonne est faible, nous pouvons nous attendre à avoir des fractions intermédiaires petites donc une bonne finesse de distillation.

L'appareil de chromatographie en phase vapeur GRIFFIN et GEORGE est constitué par une colonne de longueur utile 1m. La phase absorbante est l'huile de silicone "E 301" sur support "Célite". L'huile représente 20 % du poids du support. Le gaz vecteur est l'azote, son débit est de l'ordre de 0,5 l/h, sa pression à l'entrée de la colonne est 400 mm Hg et à la sortie 290 mm Hg. L'appareil est muni d'un intégrateur.

1 - Amidure de sodium

Ce corps est préparé en suspension dans l'ammoniac liquide selon la méthode indiquée en (14) et sert ainsi à la préparation de l'acétylure de sodium. Si l'on désire garder l'amidure de sodium, nous proposons de le conserver sec sous une légère pression d'ammoniac. L'hydrolyse est évitée et le produit garde son activité initiale.

Le rendement en produit brut est 95 - 100 % par rapport au sodium engagé.

2 - Acétylure de sodium

Il suffit de faire passer un courant d'acétylène dans la suspension d'amidure de sodium dans l'ammoniac préparée ci-dessus.

Si l'on emploie l'acétylène préparé au laboratoire, il faut le débarrasser de $P_2 H_4$, $Si_2 H_6$ et $H_2 S$. Ces impuretés sont enlevées par barbottage des gaz dans une solution de sel de cuivre ou par oxydation chromique par exemple (13). L'acétylène commercial est"dissout" sous pression dans l'acétone ou l'éther monoéthylique du glycol. Les traces de ces solvants qui pourraient être entraînées sont condensées dans un piège à carboglace.

La préparation de l'acétylure de sodium constitue un stade intermédiaire au cours de la préparation des alcynes. On peut espérer des rendements de l'ordre de 100 % pour ce corps et cependant nous engageons un défaut de bromure d'alcoyle de l'ordre de 30 % par rapport au sodium qui a servi à préparer l'acétylure de sodium.

3 - Alcynes -1

a) Première méthode

Nous avons essayé d'appliquer la méthode de RUTLEDGE qui consiste à alcoyler l'acétylure de sodium en milieu dispersant xylène/diméthylformamide : 60/40 en volume (24). RUTLEDGE préconise l'emploi d'acétylure de sodium préparé à partir de particules de sodium de 10 - 25 μ mises en suspension dans le xylène et traitées par l'acétylène à 100°C. En fait l'acétylure que nous avons employé a été préparé comme indiqué ci-dessus.

Nous avons engagé pour 2,4 atome-grammes de sodium 2 moles de bromure d'alcoyle.

Après distillation le rendement en alcyne -1 est environ 30 %.

b) Deuxième méthode

Nous nous sommes adressés à l'alcoylation de l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide selon (27).

Nous avons engagé 3 moles de bromure d'alcoyle pour 4 atome-grammes de sodium.

Avant de distiller le produit brut souillé par une "boue" noirâtre, nous préconisons de faire un entraînement à la vapeur d'eau. L'alcyne entraîné (I) est décanté et séché sur chlorure de calcium. Le résidu de "boue" noirâtre est soumis à l'extraction à l'éther dans un appareil Soxlet, ce qui permet de recueillir encore un peu d'alcyne (II); après évaporation de l'éther cette fraction (II) est ajoutée à (I) et l'ensemble est distillé.

Les résultats sont consignés dans le tableau I

TABLEAU I

	pentyne -1	hexyne -1	heptyne -1	octyne -1
Rdt/bromure(%) d'alcoyle	72	88	80	74
$Eb/_{760}$ (°C)	40	71,5	99,5	125,5

La pureté chromatographique des alcynes -1 ainsi préparés est supérieure à 99,5 %.

4 - Alcynes -n ($n \neq 1$)

L'hexyne -2 a été préparé par action de l'amidure de sodium sur le pentyne -1, dont le dérivé sodé a été alcoylé par un excès de sulfate diméthylique dans l'ammoniac liquide.

Pour préparer l'hexyne -3, nous avons fait réagir un peu moins de deux moles de bromure d'éthyle avec 1 mole d'acétylure de sodium et 1 mole d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide.

Les résultats sont consignés dans le tableau II

TABLEAU II

	hexyne -2	hexyne -3
Rdt (%)	60	64
$Eb_{/760}$ (°C)	84	81,5

La pureté chromatographique de l'hexyne -2 et de l'hexyne -3 est supérieure à 99,5 %.

5 - Diiodoacétylène

Nous avons opéré selon VAUGH et NIEWLAND (11)

$$C_2H_2 + 2I_2 + 2\ NH_3 \xrightarrow{(NH_3\ liq.)} C_2I_2 + 2\ NH_4I$$

Après addition de l'ammoniac à l'iode (0,39 atome-grammes) nous avons fait passer un courant d'acétylène et avons constaté la formation d'un composé intermédiaire solide vert kaki; ce composé a disparu à la fin de la réaction. La recristallisation du produit final est difficile; nous l'avons effectuée dans l'éther de pétrole à - 35°C. On obtient des cristaux blancs d'odeur vomitive. La solution mère est rose et la couleur s'accentue avec le temps (libération d'iode).

Le rendement par rapport à l'iode est de 33 %.

Le point de fusion, pris à l'aide d'un tube THIELE est 78,5 - 79 °C. Le produit explose à une température légèrement supérieure.

B I B L I O G R A P H I E

(1) FAVORSKY, Z. prakt. Chem., 37, 392 (1888)
(2) CAZENEUVE, Bull. Soc. Chim., 7, 70 (1892)
(3) NEF , Ann. Chem., 308, 264 (1899)
(4) HESSLER, J. amer. chem. Soc., 44, 425 (1922)
(5) DARZENS, C.R. Acad. Sci., 149, 682 (1909)
(6) SMITH et HOEHN, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1180 (1941)
(7) MEUNIER et DESPARMET, Bull. Soc. Chim., 1, 342 (1907)
(8) BOURGUEL, Ann. Chim.,191 (1924-1925)
(9) CHABLAY, Ann. Chim. Phys., 469 (1914)
(10) BOOROUX, C.R. Acad. Sci., 208, 1022 (1939)
(11) VAUGHN et NIEWLAND, J.amer.Chem. Soc., 54, 787 (1932)
(12) CURTIUS, z. prakt. Chem., 44, 168
(13) Encyclopédie de Chimie Industrielle (Ullmann) Berlin-Vienne (1927)
(14) Inorg. synth., T.2, p.128
(15) Inorg. synth., T.2, p. 75
(16) VAUGHN, VOGT & NIEWLAND, J.amer.chem.Soc., 56, 2120 (1934)
(17) HENNION, Proc. Ind. Acad. Sci., 47, 116 (1938)
(18) CAMPBELL et EBY, J.Amer. Chem. Soc., 63, 2683 (1941)
(19) HENNE et GREENLEE, J.amer.chem. Soc., 65, 2020 (1943)
(20) HENNE et GREENLEE, J.amer.chem. Soc., 67, 484 (1945)
(21) VAUGHN, HENNION et coll., J.org. Chem., 2, 1 (1937)
(22) BRIED et HENNION, J.amer. chem. Soc., 59,1310 (1937)
(23) RUTLEDGE, J. org. Chem., 22, 649 (1957)
(24) RUTLEDGE, J. org. Chem., 24, 840 (1959)
(25) THORN, HENNION et NIEWLAND, J. amer. chem. Soc., 58, 796 (1936)
(26) HENNION et BANIGAN, J. amer. chem. Soc., 68, 1202 (1946)
(27) Org. Reactions, T.5, p.48

B_ PREPARATION ET ETUDE PHYSICO_CHIMIQUE DES CATALYSEURS

I - PREPARATION

1) Généralités

Nous avons utilisé d'une part des catalyseurs au nickel, d'autre part un catalyseur au cobalt et molybdène.

Les catalyseurs au nickel ont été préparés au laboratoire. Pour cette préparation nous avons fait appel à deux méthodes :

a) Imprégnation à froid d'un support (silicoaluminiates synthétiques, kieselguhr) par une solution aqueuse de nitrate de nickel; traitement par une solution de carbonate de sodium; essorage, lavage, séchage à l'étuve et réduction dans un courant d'hydrogène à chaud.

b) Coprécipitation des hydroxydes de nickel et d'aluminiumpar addition d'une solution acide de nitrate de nickel à une solution d'aluminate de sodium, à froid. Le précipité est essoré, lavé, séché à l'étuve et réduit dans un courant d'hydrogène à chaud.

Un problème important se pose immédiatement : différents lots de catalyseurs préparés séparément par la même méthode ont-ils des activités catalytiques identiques ? ANDERSON (1) suggère de préparer les catalyseurs en petite quantité pour avoir des résultats reproductibles. Mais l'on n'est jamais sûr de pouvoir reproduire rigoureusement d'une expérience à l'autre les conditions exactes de préparation d'un catalyseur : concentration des

réactifs, durée de l'imprégnation, du lavage, du séchage, vitesse d'agitation etc... Plus particulièrement il est difficile de reproduire exactement l'"histoire thermique" du catalyseur : vitesse de montée en température au cours de la réduction etc... Or PERRIN (2) a montré combien les propriétés des catalyseurs dépendent de leur traitement thermique. PRETTRE (3) pense que dans la précipitation par voie humide le lavage du catalyseur peut provoquer des changements de structure physique et que dans la préparation par voie sèche à haute température il peut se produire sur le catalyseur un dépôt d'impuretés provenant des parois du récipient où est fait le traitement.

Dans ces conditions nous pensons que pour avoir des résultats reproductibles d'une expérience à une autre il est indispensable de faire une étude cinétique complète avec des échantillons de catalyseur provenant d'une même préparation.

Il semble a priori logique de penser que les différences essentielles entre les modes a et b de préparation résident dans le fait que :

1) Le procédé b présente l'avantage d'une répartition uniforme du métal à la surface du support; dans le procédé a, lors du séchage du catalyseur imprégné avec la solution de Ni^{++}, le réactif migre vers l'extérieur des pores et le sel de nickel déposé se concentre sur l'extérieur du granule de catalyseur (4).

2) Le résultat du procédé a est un dépôt, simple juxtaposition du métal et du support. Le procédé b engendre une nouvelle entité chimique où le nickel et le support sont unis par des liaisons certainement covalentes.

En fait l'imprégnation d'un support de silice, alumine, silicoaluminate ou kieselguhr (*) par une solution de nitrate de

(*) Le kieselguhr est constitué surtout de silice plus ou moins cristallisée, d'un peu d'alumine et d'oxyde de fer et des traces d'autres oxydes (5).

nickel ne donne pas une simple juxtaposition du support et du sel métallique. Il peut se former des combinaisons chimiques, leur nature dépend des conditions de l'imprégnation, en particulier la température de l'opération est un paramètre important.

Trois faits expérimentaux militent en faveur d'une combinaison chimique entre le métal et son support :

1. Si le métal (Ni ou Co) n'était pas lié au support (silice, alumine, silicoaluminate) par des forces covalentes, il serait extractible par le mélange (NH_4 OH + NH_4 Cl) en solution.

Mme LONGUET-ESCARD a montré (6) qu'en chauffant un mélange d'hydroxydes de nickel et d'aluminium à l'ébullition il se forme un hydroaluminate de nickel; les ions Ni^{++} de ce composé ne sont pas extractibles par le mélange (NH_4 OH + NH_4 Cl) en solution, mais le sont par attaque nitrique. De même (7) un hydrosilicate de nickel peut être préparé par chauffage en tube Pyrex scellé d'un mélange d'eau et d'hydroxyde de nickel. LANGE et VISSER (8) obtiennent ce composé à 220° C. Les ions Ni^{++} de cet hydrosilicate ne sont extractibles que par fusion alcaline. Comme l'a montré TRAMBOUZE (9), lorsque le catalyseur nickel (ou cobalt) sur support a été préparé par imprégnation à chaud du kieselguhr par une solution de nitrate de nickel avec, comme agent précipitant, un carbonate alcalin, il est impossible d'extraire tout le nickel par (NH_4 OH + NH_4 Cl) en solution. Une partie du nickel ne passe en solution que par attaque nitrique. Une certaine quantité de nickel résiste à ce dernier traitement et n'est extractible que par fusion alcaline.

2. Après réduction la quantité de Ni II (ou Co II) passée à l'état Ni (ou Co) est grossièrement, pour une même température de réduction, inversement proportionnelle à la température à laquelle a été faite l'imprégnation (10). PRETTRE pense que seul Ni restant sous la forme Ni^{++}, c'est-à-dire non combiné à $Si\,O_2$ ou Al_2O_3, est réduit.

3. La surface massique S_g du catalyseur ne suit pas la loi d'additivité des surfaces du métal et du support (14).

La surface d'un catalyseur métallique sur support est en général plus grande que celle donnée par la relation d'additivité (11),(1),(12),(13).

Dans le cas du palladium déposé sur silice par imprégnation, l'aire de la surface du catalyseur augmente lorsque la quantité de palladium augmente (15). Le phénomène inverse est observé dans le cas du cuivre sur support d'alumine (16).

Pour CRAXFORD le support joue le rôle d'une charpente qui empêche une diminution excessive de S_g du métal au cours de la réduction.

Mais le fait que S_g ne suive pas la loi d'additivité n'est pas un argument formel en faveur de la combinaison chimique entre le support et le métal. Pour ANDERSON (1) l'augmentation de l'aire peut être expliquée par le fait qu'au cours de la préparation du catalyseur une partie de la silice peut se dissoudre et reprécipiter sous forme de gel possédant une plus grande aire. Pour TRAMBOUZE (9), la précipitation sur le support (cet auteur étudie la structure du kieselguhr aux rayons X) provoque une désorganisation des plans réticulaires et cette désorganisation peut être en partie responsable de l'augmentation de l'aire de la surface du catalyseur.

2) Préparation proprement dite

a) Imprégnation de supports par une solution d'ions Ni^{++}

Nous avons utilisé les supports suivants :

a.1. Support à larges pores :

kieselguhr (largeur de l'ordre de 1000 Å)

a.2. Supports à pores étroits :

deux silicoaluminates synthétiques industriels :

1 "Weissperlen 700", catalyseur de cracking fabriqué par "Kali Chemie A.G."

2 Catalyseur que nous appellerons "Ketjen", utilisé comme catalyseur de cracking dans l'industrie pétrolière et fabriqué par la firme hollandaise"Ketjen".

Les caractéristiques physico-chimiques, données par les fabricants, des deux derniers supports sont résumées dans le tableau I

TABLEAU I

catalyseur	SiO_2	Al_2O_3	$S_g (m^2/g)$	$V_g (cm^3/g)$	r (Å)
"Weissperlen"	90	10	400	0,40	20
"Ketjen"	86	13,3	620	0,75	24

S_g : surface massique, déterminée par la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.)

V_g : volume massique des pores, déterminé par la méthode de l'absorption totale d'azote à basse température

r : rayon moyen des pores.

Pour la préparation du catalyseur nickel sur kieselguhr nous avons opéré selon (17) : imprégnation à froid de 50 g. de kieselguhr par une solution de 58g de $Ni(NO_3)_2, 6H_2O$ dans 80cm3

d'eau; traitement par une solution de $Na_2 CO_3$ dilué, essorage, lavage, séchage à l'étuve à 110°C et réduction dans un courant d'hydrogène à 450°C pendant 1h 15mn.

Pour préparer les catalyseurs nickel sur "Weissperlen" et nickel sur "Ketjen" nous avons opéré de façon identique mais utilisé une solution de 250g de $Ni (NO_3)_2, 6H_2O$ dans 400 cm3 d'eau pour imprégner 50g de support.

b) Coprécipitation des hydroxydes de nickel et d'aluminium

Nous avons suivi la technique de ZELINSKII et KOMAREVSKI (18). La coprécipitation est réalisée par addition à 5 - 10°C d'une solution acide contenant 50,5 g de $Ni (NO_3)_2, 6H_2O$ dans 300 cm^3 d'eau et 22,5 cm3 HNO_3 concentré à une solution d'aluminate de sodium: 227g $Al (NO_3)_3, 9 H_2O$ + 100g Na OH dans 2000 cm3 d'eau. Le précipité est filtré, lavé et séché à l'étuve à 110°C.

L'expérience nous a montré que la réduction d'un catalyseur obtenu par coprécipitation est plus difficile que celle d'un catalyseur obtenu par imprégnation. Ainsi la réduction du catalyseur ci-dessus nécessite un traitement de 16 h à 450°C après 21 h à 350°C. L'opération de réduction est arrêtée lorsque la couleur du catalyseur est devenue franchement noire.

II - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Nous avons déterminé pour chacun des catalyseurs préparés :

1) La surface massique S_g par la méthode B.E.T. et le volume massique de pores V_g par la méthode de l'absorption totale d'azote.

2) La teneur en nickel par dosage gravimétrique.

Par ailleurs nous avons mis au point une méthode de détermination de la densité "vraie" pour les substances poreuses.

1) Détermination des surface et volume massiques

Le principe de la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER, la technique opératoire et l'appareil utilisés ainsi que des exemples d'isothermes expérimentales que nous avons obtenues sont décrits en annexe. Avant de déterminer les couples de valeurs (P, V) qui permettent le tracé de l'isotherme B.E.T., nous dégazons le catalyseur à 200°C sous un vide d'environ 10^{-4} mm Hg. La connaissance de cette température est primordiale pour la reproductibilité des résultats : TEICHNER (19) et ESCARD (20) ont montré que la valeur de S_g pour une montmorillonite dépend de la température de dégazage θ (le taux d'eau résiduel dépend de θ). KISILEV (21) a montré dans le cas du quartz que la quantité a = moles N_2 adsorbées à - 195°C par m^2 de catalyseur dépend de la température de séchage de ce catalyseur.

Les valeurs de r rayon moyen des pores sont déduites de S_g et V_g en supposant que les pores sont des cylindres de volume V_g et d'aire latérale S_g, donc $r = 2 V_g/S_g$. Les "pores" des catalyseurs sont rarement cylindriques et la signification physique de r défini par la formule ci-dessus dépend de la texture

du catalyseur et de la nature du gaz utilisé pour faire la détermination.

Les résultats que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Catalyseur	$S_g (m^2/g)$	$V_g (cm^3/g)$	r (Å)
IMPREGNATION			
Ni sur kieselguhr	25	0,03	251
"Ketjen"	651	0,74	23
Ni sur "Ketjen"	295	0,24	16
"Weissperlen"	350	0,38	21
Ni sur "Weissperlen"	297	0,28	19
COPRECIPITATION			
Ni/Al_2O_3 Ø 1000-495 µ (1)	174	0,28	32
Ø 240- 50 µ (1)	175	0,32	37

(1) Les diamètres des particules de catalyseur correspondent aux vides moyens des tamis "toiles métalliques françaises courantes"

R E M A R Q U E S

1) La concordance entre les résultats mentionnés dans le tableau I et les nôtres (tableau II) est satisfaisante.

2) Les dimensions des particules de catalyseur préparé par coprécipitation des hydroxydes de nickel et d'aluminium n'affectent pas S_g d'une façon sensible.

3) Les aires des surfaces des catalyseurs nickel sur "Ketjen" et nickel sur "Weissperlen" sont plus petites que les

aires des supports correspondants. Ceci peut s'expliquer par le fait que les pores les plus étroits de ces supports peuvent être bouchés lors de la préparation des catalyseurs.

2 - Taux de sorption et dosage gravimétrique du nickel

Le mode opératoire de la mise en solution par attaque nitrique et du dosage par la diméthylglyoxime est décrit en annexe.

Les résultats sont consignés dans le tableau III. Ils appellent quelques remarques.

1 - La reproductibilité des résultats pour les deux dosages concernant le catalyseur Ni - Kieselguhr est bonne : le % d'eau de sorption après mise à masse constante de l'échantillon à 110°C (ce qui demande 24 h.) est déterminé à 1 % près.

TABLEAU III

Catalyseur	masse de l'échantillon avant passage à l'étuve (g)	masse de l'échantillon après passage à l'étuve à 110°C, 24h. (g)	% d'eau de sorption	% Ni
Imprégnation (mise en solution par attaque nitrique) Ni-Kieselguhr (2)	1,62751	1,61368	0,85	17,92
	0,82790	0,82098	0,84	18,53
Ni- "Ketjen" (2)	0,27705	0,26390	4,75	43,59
Ni-"Weissperlen" (2)	0,34805	0,33985	2,36	23,95
Coprécipitation				
Ni- Al_2O_3 (1) (mise en solution par attaque nitrique)	0,66502	0,62531	5,97	5,29
Ni- Al_2O_3 (1) (mise en solution par fusion alcaline, 15 mn)	1,14880	1,08067	5,95	1,69

(1) Le résidu solide de l'essai de mise en solution du nickel est noir.

(2) Le résidu solide de l'essai de mise en solution du nickel est blanc.

Le % Ni est déterminé à 3 % près.

2 - Dans le cas des catalyseurs que nous avons préparés par imprégnation à 0°C : Ni - Kieselguhr, Ni - "Ketjen" et Ni - "Weissperlen", l'attaque nitrique semble extraire tout le nickel de ces catalyseurs : le résidu est blanc. Au contraire l'attaque nitrique comme la fusion alcaline ne permettent pas d'extraire la totalité du nickel du catalyseur préparé par coprécipitation des hydroxydes de nickel et d'aluminium.

3 - Puisque nous connaissons le volume des pores de nos catalyseurs et la concentration de la solution de nitrate de nickel qui a servi à les imprégner nous pouvons calculer la quantité de métal qui se dépose sur ce catalyseur en supposant qu'il n'y a pas d'absorption sélective de Ni^{++} :

n, pourcentage de nickel en masse déposé sur le support, est donné par la relation

$$n = 100 \quad \frac{Vg \; \alpha}{1 + Vg \times \alpha} \qquad (23)$$

x représentant la concentration en nickel de la solution (en g/cm^3).

On trouve :

Catalyseur	α (g/cm^3)	Vg (cm^3/g)	n (%)
Ni - Kieselguhr	0,146	0,03	0,436
Ni - "Ketjen"	0,126	0,74	8,53
Ni - "Weissperlen"	0,126	0,38	4,57

Il est intéressant de constater que pour tous les catalyseurs que nous avons préparés les teneurs effectives en nickel

(dernière colonne du tableau III) sont supérieures aux valeurs ainsi prévues.

4 - Puisque nous connaissons les quantités de nitrate de nickel et d'aluminium que nous avons engagées pour préparer le catalyseur NiO. - Al_2O_3, nous pouvons avoir une estimation du pourcentage de nickel en masse du catalyseur, si nous supposons que la précipitation des ions Ni^{++} est totale.

Nous avons employé 227g Al $(NO_3)_3$, $9H_2O$ et 50,5g Ni $(NO_3)_2$, $6H_2O$

Si le précipité une fois séché répond à la formule	x Al_2O_3, y NiO		x'Al_2O_3, y'NiO	
Il contient	Al_2O_3 (g)	30,87	$Al(OH)_3$(g)	47,22
	NiO (g)	10,20	$Ni(OH)_2$(g)	16,10
% Ni en masse		19,51		12,65

REMARQUE : x, y, x' et y' dépendent uniquement des quantités relatives de Al $(NO_3)_3$, $9H_2O$ et Ni $(NO_3)_2$, $6H_2O$ engagées.

Le calcul précédent nous montre que le catalyseur doit contenir 10 à 20 % de nickel, ce résultat est exprimé en masse %. Les valeurs trouvées par dosage avec la diméthylglyoxime : dernière colonne du tableau III sont beaucoup plus faibles, ce qui prouve que nous ne sommes pas arrivés à extraire tout le nickel du catalyseur ni par attaque nitrique ni par fusion alcaline.

5 - Dans le cas des catalyseurs obtenus par imprégnation nous pouvons avoir une estimation grossière de la masse de nickel nécessaire pour couvrir la surface d'un support d'aire Sg d'une couche monoatomique en appliquant la formule

$$p = \frac{10^4 . Sg . d^{2/3} \, M^{1/3}}{\mathcal{N}^{1/3}} \qquad (24)$$

ou $p = \frac{\text{masse Ni déposé}}{\text{masse du support}}$

Sg : aire de la surface du support (m^2/g)

d : masse volumique de Ni compact

M : masse atomique de Ni

$\mathcal{N}$: nombre d'Avogadro

Si $\alpha = \frac{10^4 . d^{2/3} M^{1/3}}{\mathcal{N}^{1/3}}$, on a pour le nickel

$\alpha_{Ni} = 1,972 . 10^{-3}$

$P = 1,972 . 10^{-3} . S_g$

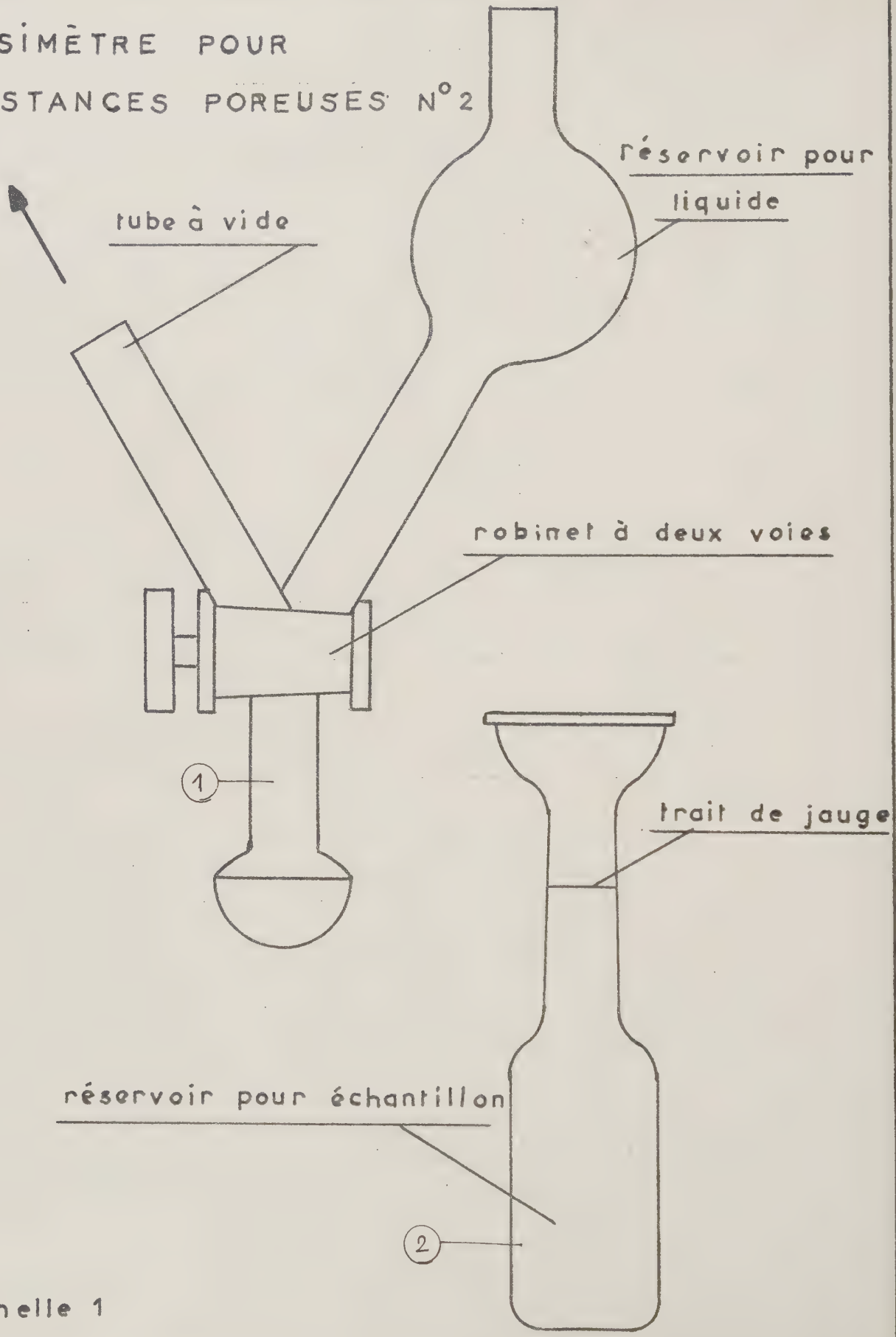
Nous trouvons pour les différents supports utilisés

support	Sg(m^2/g)	p	Pourcentage Ni (%)
Kieselguhr	25	0,0493	4,7
"Ketjen"	651	1,2838	56,2
"Weissperlen"	350	0,6902	40,8

Si nous comparons les résultats de la dernière colonne de ce tableau avec les teneurs effectives en nickel déterminées par dosage avec la diméthylglyoxime (dernière colonne du tableau III), nous constatons que seul le catalyseur Ni sur Kieselguhr contient assez de Ni pour former au moins une couche monoatomique sur le support (nous supposons que Ni est réparti uniformément sur la surface du kieselguhr).

Dans le cas où toute la surface du support n'est pas recouverte d'une couche métallique, des sites propres au support peuvent éventuellement intervenir dans les actions catalytiques.

DENSIMÈTRE POUR
SUBSTANCES POREUSES N°2



Echelle 1

3) Mise au point d'une méthode de détermination de la masse volumique "vraie" des substances poreuses

a) Méthode décrite dans la littérature

Cette méthode est employée par LOURY (25) d'une part, CULBERTSON et DUNBAR (26) d'autre part.

L'échantillon est placé dans une ampoule en verre. Il est dégazé à 400°C, sous vide. L'ampoule est scellée puis cassée sous liquide de masse volumique connue d et sur un plateau suspendu par un fil à un fléau de balance.

La masse volumique ρ_v du catalyseur est donnée par la relation :

$$\rho_v = \frac{(A-B)\,d}{(A-B) - (C-D)}$$

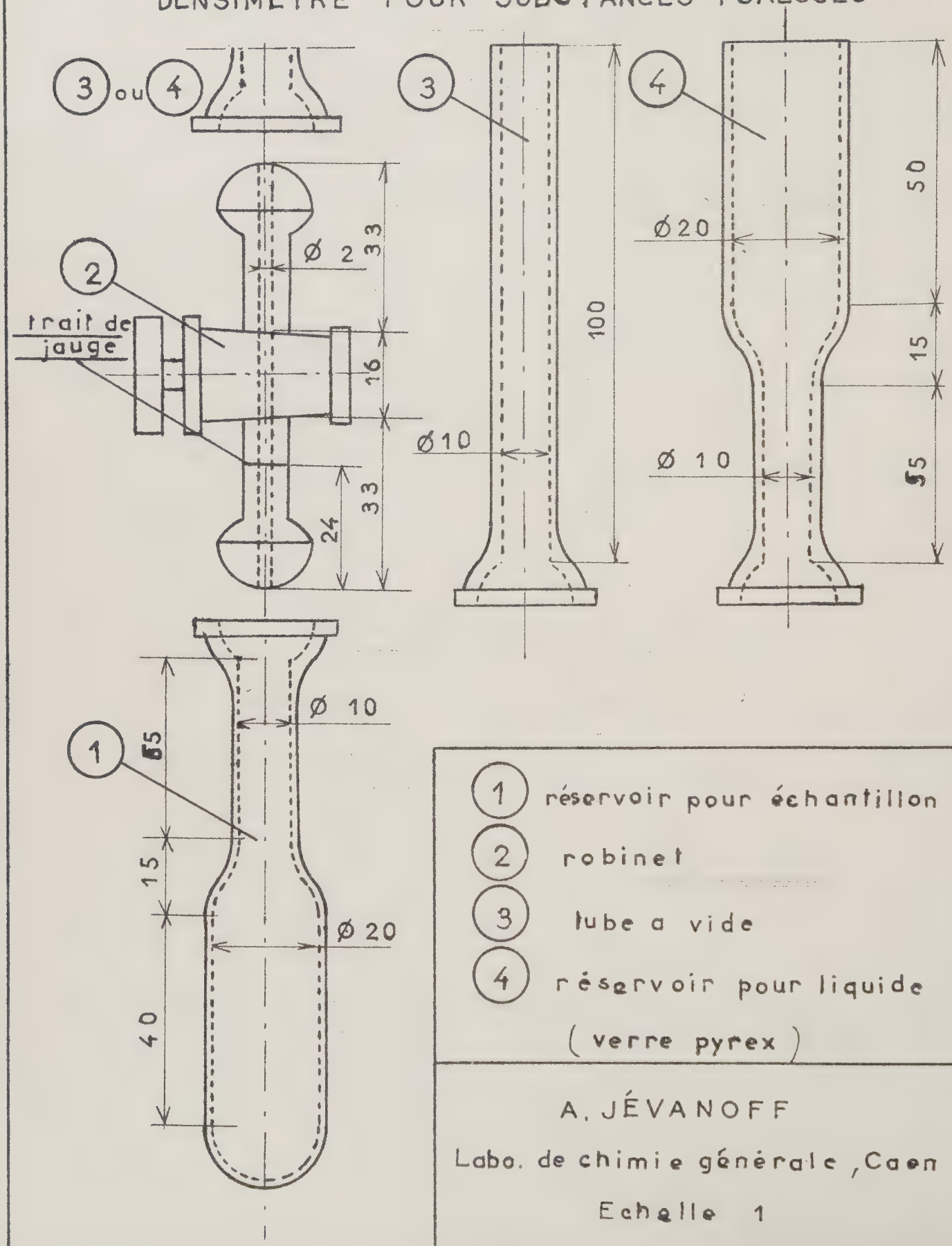
A : masse de verre et de l'échantillon dans le vide
B : masse du verre dans le vide
C : masse du verre et de l'échantillon dans le liquide
D : masse du verre dans le liquide

b) Méthode proposée

b.1. Appareil

Il est représenté sur le schéma "densimètre pour substances poreuses N°2", ci-contre.

DENSIMÈTRE POUR SUBSTANCES POREUSES N°1



1. réservoir pour échantillon
2. robinet
3. tube a vide
4. réservoir pour liquide

(verre pyrex)

A. JÉVANOFF

Labo. de chimie générale, Caen

Echelle 1

b.2 - Principe de la méthode et description d'une expérience

Les déterminations expérimentales ont été faites sur un catalyseur industriel "Girdler" aux Co et Mo déposés sur un silicoaluminate, pour lequel S_g = 18 m2/g, V_g = 0,023 cm3/g; donc le diamètre moyen des pores est $\emptyset$ = 5IA. Ce catalyseur se présente sous forme de pastilles cylindriques de longueur 6mm et de diamètre 6 mm.

b.2.1. Essais préliminaires

Les déterminations préliminaires sont effectuées à l'aide de l'appareil "densimètre pour substances poreuses N°1", ci-contre.

1 - Perte de masse : conditions de reproductibilité

Une masse d'échantillon connue est déposée à l'intérieur de la pièce ① ; on adapte ①, ② et ③ comme indiqué sur la figure et dégaze l'échantillon sous un vide d'environ 10^{-2}mm Hg, l'ampoule ① étant placée dans un four électrique à la température de 320 - 350°C. Au bout d'un temps t_1 on ferme le robinet, pèse après refroidissement l'ensemble des pièces ① et ② contenant l'échantillon dégazé. On détermine ainsi la perte de masse. Cette opération permet de préciser la durée de dégazage minimum nécessaire pour avoir des résultats reproductibles.

Les résultats sont consignés dans le tableau I. Nous voyons que le catalyseur "Girdler" est à masse constante après 74 h de dégazage à 320 - 350°C et la perte de masse est de 8,80 %.

TABLEAU I

DUREE DE DEGAZAGE NECESSAIRE POUR AVOIR UNE PERTE DE MASSE REPRODUCTIBLE.

t_1 (h)	perte de masse %
24	4,50
40	5,10
43	5,86
48	8,22
74	8,82
120	8,79

Prise d'échantillon # 4 g

Température de dégazage : 320-350°C

Pression de dégazage : # 10^{-2} mm Hg

TABLEAU II

DUREE D'IMPREGNATION DU CATALYSEUR PAR L'EAU t_n NECESSAIRE POUR AVOIR M''' = CONSTANT

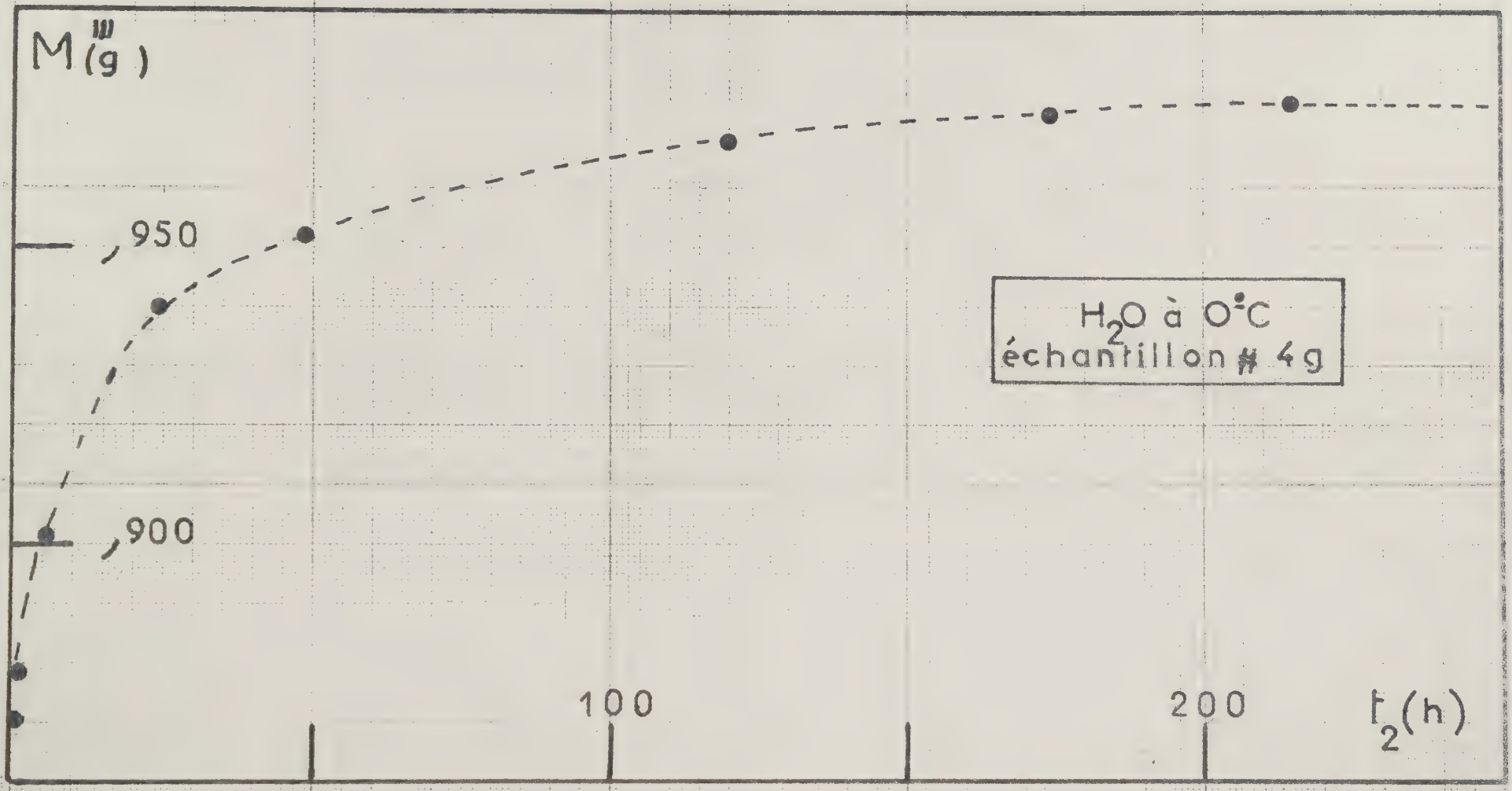
t_2 (h)	M''' (g)	t_2 (h)	M''' (g)
0,25	106,868	49	106,954
1,25	106,878	120	106,968
5,25	106,901	174	106,972
24	106,940	215	106,974
		280	106,974

Prises d'échantillon # 4g.

2 - Temps nécessaire pour remplir de liquide tous les pores accessibles de la substance étudiée

Le catalyseur une fois dégazé, les pores sont remplis de liquide de densité connue : on adapte la pièce ④ à l'ensemble

$M''' = (t_2)$



des pièces ① et ② sous vide et introduit le liquide, préalablement dégazé, sur le catalyseur en ouvrant le robinet. Ainsi le catalyseur n'est jamais en contact avec l'air. Après un temps t_2 on pèse l'ensemble des pièces ① et ② après avoir fait affleurer le liquide au trait de jauge à la température θ, constante d'une expérience à l'autre.

On détermine ainsi le temps t_n nécessaire au liquide pour pénétrer à l'intérieur de tous les pores accessibles : temps au bout duquel la masse M''' est constante.

M''' = masse récipient + catalyseur + liquide jusqu'au trait de jauge à la température θ

Pour le catalyseur ci-dessus les résultats sont consignés dans le tableau II.

Ici t_n = 215 h

Le tableau II nous a permis de tracer $M''' = f(t_2)$ ci-contre. La pente de cette courbe diminue assez brusquement pour t_2 =20 à 30h, ce qui correspond certainement au début de la pénétration de l'eau dans les pores les plus étroits du catalyseur.

b.2.2. Détermination de la masse volumique "vraie" de la substance poreuse

Elle a été faite avec le"densimètre pour substances poreuses N°2".

1. Détermination de la masse du récipient jaugé, vide : pièce ②, soit M.
2. Détermination de la masse du récipient jaugé plus l'échantillon avant dégazage, soit M'.
3. Les pièces ① et ② sont adaptées, le catalyseur est dégazé dans les conditions établies au cours des essais préliminaires

(74h à 320 - 350°C pour le catalyseur ci-dessus par exemple). On laisse refroidir en continuant à faire le vide, introduit le liquide de masse volumique d - préalablement dégazé dans le réservoir sphérique indiqué sur le schéma - en tournant le robinet. On pèse ensuite la pièce ② avec le catalyseur et le liquide jusqu'au trait de jauge à la température θ après un temps t déterminé au cours des essais préliminaires, soit M'''.

4. On détermine enfin M'' : masse du récipient rempli jusqu'au trait de jauge avec le liquide de densité d, seul, à la température θ

En négligeant les corrections de poussée de l'air :

M''' = masse du récipient vide + masse du solide poreux + masse du liquide jaugé - masse du liquide correspondant au volume du solide poreux.

Avec :

masse du récipient vide = M

masse du solide = (M'-M) - a (M"-M) avec a = perte de masse unitaire après dégazage, donc :

masse du solide = (1-a) (M'-M)

masse du liquide correspondant au volume du récipient jusqu'au trait de jauge = M" - M.

masse du liquide correspondant au volume du solide :

$$d\,\frac{(1-a)(M'-M)}{\rho_v}$$

La masse volumique "vraie" du solide poreux est donc :

$$\rho_v = d\,\frac{(1-a)\,(M'-M)}{(1-a)\,(M'-M)+M"-M'''}$$

b.2.3. - Résultats et discussion

1) Liquide utilisé : eau

Température θ : 0°C (glace fondante); d ≠ 1.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU III

Expérience	M (g)	M' (g)	M'' (g)	M''' (g)	ρ_v (g/cm^3)
1	30,5313	34,2003	53,5776	55,9215	3,339
2	30,5315	34,4350	53,5776	56,0509	3,276
3	30,5289	34,2831	53,5776	55,9638	3,300

Calcul d'erreur, précision de la méthode

Reprenons les résultats du tableau III

ρ_v	ε	ε^2
3,339	0,024	0,000576
3,276	0,039	0,001521
3,330	0,015	0,000225
$\Sigma\rho$ = 9,945		$\Sigma\varepsilon^2$ = 0,002322

ρ_M = 3,315 g/cm^3

Ecart type : $s = \sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon^2}{3-1}}$

s = 0,0341

Ecart type de la moyenne des trois mesures :

$$S_m = \sqrt{\frac{S}{3}} \qquad S_m = 0,0197$$

Il y a 95 % de chances pour que la valeur vraie soit dans l'intervalle

$$3,315 - 4,3.0,0197 < \mu < 3,315 + 4,3.\ 0,0197$$

Donc, avec 95 % de chances : $\rho = 3{,}315 \pm 0{,}085$

La valeur vraie de la masse volumique "vraie" est connue à $\pm$ 2,5 % avec 95 % de chances

2) Liquide utilisé : benzène

Température $\theta = 20 \pm 0{,}1°C$; $d^{20} = 0{,}8790$ g/cm^3

On trouve $\rho_v = 2{,}850$ g/cm^3 , moyenne de trois mesures.

Comment expliquer la différence entre les résultats obtenus avec l'eau et le benzène ?

HARKINS et EWING (27) suggèrent qu'il y a compression du film liquide sur l'interface solide-liquide ce qui donne aux valeurs expérimentales de la masse volumique "vraie"des poudres une valeur trop grande. Les liquides à compressibilité maximale donnent les masses volumiques les plus grandes. Or le benzène est plus compressible que l'eau : les valeurs des coefficients de compressibilité $\beta = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta P}$ sont environ

$\beta = 50.10^{-6}$ pour l'eau à 0°C

$\beta = 100.10^{-6}$ pour le benzène à 20°C

Cette explication ne peut donc pas nous satisfaire.

Une autre explication : (25),(26) suggère que la masse volumique doit dépendre de la perméabilité p_{liq}, cette perméabilité est définie comme :

$$p_{liq} = \frac{\sigma_{liq}}{\eta_{liq}}$$

σ_{liq} : tension superficielle du liquide par rapport à l'air (qui facilite la pénétration)

η_{liq} : viscosité du liquide (qui retarde la pénétration)

Or :

	σ_{liq} (dyne/cm)	η_{liq} (centipoise)	p_{liq}
eau (à 0°C)	75,6	1,79	42,2
benzène (à 20°C)	28,9	0,65	44,5

Les résultats du tableau ci-dessus ne nous permettent pas de confirmer l'hypothèse que la masse volumique doit dépendre de la perméabilité p_{liq}

Une autre explication peut être proposée : le catalyseur est hydrophile c'est-à-dire mieux mouillé par l'eau que par le benzène.

REMARQUE :

La connaissance de ρ_v et de V_g pour un même catalyseur permet de calculer sa porosité P_{cat} et sa masse volumique apparente ρ_a, car on a par définition de P_{cat}

$$V_g = \frac{P_{cat}}{\rho_a} \quad . \quad \text{Or} \quad V_g = \frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_v}$$

Pour le catalyseur que nous avons étudié :

$$V_g = 0{,}023 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\rho_v \# 3 \text{ g/cm}^3$$

on trouve $\boxed{P_{cat} \# 0{,}07}$

Cette valeur est faible. La porosité des catalyseurs est souvent de l'ordre de 0,5.

B I B L I O G R A P H I E

(1) ANDERSON, J. amer. chem. Soc., 69, 3114 (1947)

(2) PERRIN, J. Chim. phys., 47, 262 (1950)

(3) PRETTRE, Conférence d'introduction, 2e Congrès intern.de Catalyse (Paris, 4 juillet 1960)

(4) CIAPETTA et PLANK, Catalysis T.I, p.315

(5) ANDERSON et coll., Ind. Engng.Chem., 39, 1618 (1947)

(6) Mme LONGUET-EBCARD, C.R. Acad. Sci. 226, 579 (1948)

(7) Mme LONGUET-ESCARD, C.R. Acad. Sci. 225, 869 (1947)

(8) LANGE et VISSER, De Ingénieur 58, 24 (1946)

(9) TRAMBOUZE, J. Chim. phys. 47, 258 (1950)

(10) CRAXFORD et POLL, J. Chim. phys. 47, 253 (1950)

(11) TEICHNER, J. Chim. phys. 47, 229 (1950)

(12) CRAXFORD, Fuel in Sc. and Pract. 26, 119 (1947)

(13) RIES et coll. Ind. Engng. Chem., 37, 311 (1945)

(14) SCHWAB et MARENKEL, Proc.Intern. Congr. Surface Activity 2 2nd London 2, 64 (1957)

(15) SATO, Shokubai, 1, 8 (1959)

(16) AGRONOMOV et DULOV, Vestnik Moskov. Univ.12, Ser.Mat., Mekh., Astron., Fiz. ikhim.2,215 (1957)

(17) Technique of org.chem. (Weissberger) T.2, p.99

(18) CIAPETTA et PLANK, Catalysis, T.1, p.342

(19) TEICHNER, C.R. Acad. Sci. 225, 1337 (1947)

(20) ESCARD, J. Chim.phys., 47, 113 (1950)

(21) KISELEV et KHRAPOVA, Kolloid. Zhur.19, 572 (1957)

(22) RAMSER et HILL, Am.Soc.Chem.Div.Petrol. Chem.Preprints 2, N°1, 347 (1957)

(23) INNES, Catalysis, T.1, p.247

(24) INNES, Catalysis, T.1, p.258

(25) LOURY, J.amer. chem. Soc., 46, 829 (1924)

(26) CULBERTSON et DUNBAR, J. amer.chem. Soc., 59, 306 (1937)

(27) HARKINS et EWING, J.amer.chem. Soc., 43, 1787 (1921)

DEUXIEME PARTIE

HYDROGENATION CATALYTIQUE EN PHASE GAZEUSE

—//—

A_GENERALITES

Les réactions d'hydrogénation de l'éthylène et de l'acétylène sur catalyseurs métalliques sont étudiées depuis longtemps. Leur mécanisme est encore très loin d'être élucidé. La situation est encore plus compliquée pour les homologues supérieurs car il s'ajoute à l'étude de l'hydrogénation proprement dite des problèmes dûs aux empêchements stériques, à l'isomérie cis - trans éthylénique et à la migration de la double ou triple liaison. En plus de ces difficultés d'ordre théorique apparaissent des difficultés d'ordre pratique : les hydrocarbures dont le nombre de carbones est supérieur à 4 sont liquides dans les conditions normales; jusqu'à ces dernières années les études faites sur les homologues supérieurs étaient essentiellement qualitatives.

Avant d'entreprendre l'étude expérimentale faisons le point de nos connaissances sur :

- la chimisorption des molécules réagissantes prises séparément
- l'hydrogénation des alcènes sur les catalyseurs au nickel
- l'hydrogénation des alcynes sur les catalyseurs métalliques.

I - LA CHIMISORPTION SUR LES METAUX (6)-(10) et (25)-(28)

1) Chimisorption de l'hydrogène

Il est généralement admis que la chimisorption de H_2 sur les métaux en particulier sur le nickel est dissociative, comme l'a proposé LANGMUIR.

$$H_2 + 2\ Ni \longrightarrow 2\ \begin{matrix} H \\ | \\ Ni \end{matrix}$$

SACHTER (37) a étudié la chimisorption de H_2 sur le tungstène. H_2 se chimisorbe de préférence sur les plans (1,1,1), dans les creux qui se trouvent entre les atomes de métal de la couche superficielle. Des sites d'espèce différente ne sont occupés que pour des taux de couvrage σ grands.

MATSUDA estime qu'à des températures supérieures à 250°C le phénomène serait endothermique et que pour des températures inférieures à 250°C il y aurait une chimisorption exothermique.

Les valeurs des chaleurs de chimisorption pour l'hydrogène E_{H_2} trouvées dans la littérature sont assez discordantes : pour des températures voisines de la température ambiante

- ZUR STRASSEN donne $E_{H_2} = 9$ kc.mole^{-1} sur Ni

- BEECK indique pour un film de Ni déposé par vaporisation dans le vide $E_{H_2} = 31$ kc.mole^{-1} pour la chaleur initiale d'adsorption : pour $\sigma = 0$

$E_{H_2} = 15$ kc.mole^{-1} pour la chaleur d'adsorption à saturation : pour $\sigma = 1$

- SCHUIT donne pour le catalyseur Ni sur kieselguhr

$E_{H_2} = 24$ kc.mole^{-1} pour $\sigma = 0$

$E_{H_2} = 9{,}6$ kc.mole^{-1} pour $\sigma = 1$

- RIDEAL et SWETT estiment que pour un taux de couvrage tel que

$$0 < \sigma < 0{,}77$$

la chaleur d'adsorption est indépendante de σ

Il faut noter que les atomes d'hydrogène peuvent se recombiner sur SiO_2 et Al_2O_3. La recombinaison se fait par addition d'un atome d'hydrogène sur la surface; cette étape est suivie par la combinaison de l'atome ainsi chimisorbé avec un autre atome d'hydrogène (38).

2) Chimisorption de l'éthylène

Divers modèles de chimisorption ont été proposés

(1) $C_2H_4 + 2Ni \longrightarrow \underset{Ni}{\overset{}{CH_2}} - \underset{Ni}{\overset{}{CH_2}}$ $\quad E_e\ (\theta \cong 0) = 34\ kc.mole^{-1}$:

modèle associatif;

(2) $C_2H_4 + Ni \longrightarrow \underset{Ni}{\overset{}{CH{=}CH_2}} + 1/2\ H_2$ $\quad E_e\ (\theta \cong 0) = 3\ kc.mole^{-1}$:

modèle dissociatif de FARKAS;

(3) $C_2H_4 + Ni \longrightarrow \underset{Ni}{\overset{}{CH}} - CH_3$ $\quad E_e\ (\theta \cong 0) = 26\ kc.mole^{-1}$;

(4) $C_2H_4 + 4Ni \longrightarrow \underset{Ni}{\overset{}{CH{=}CH}} + \underset{Ni}{\overset{}{H}} + \underset{Ni}{\overset{}{H}}$ $\quad E_e\ (\theta \cong 0) = 23\ kc.mole^{-1}$:

modèle dissociatif de BEECK;

(5) $C_2H_4 + 2\ Ni \longrightarrow \underset{Ni}{\overset{}{CH}} = \underset{Ni}{\overset{}{CH}} + H_2$ $\quad E_e\ (\theta \cong 0) = 6kc.mole^{-1}$

Les schémas (2) et (3) seraient favorisés pour des taux de couvrage grands car il y a alors peu de doubles sites Ni disponibles.

On peut penser que le modèle de chimisorption le plus probable est le modèle (1) associatif.

Expérimentalement la chaleur de chimisorption dépend du taux de couvrage :

$$E_e\ (\theta \cong 0) = 58\ kc.mole^{-1}$$

$$E_e\ (\theta \cong 1) = 25\ kc.mole^{-1}$$

3) Chimisorption de l'acétylène

Elle est certainement associative comme l'a montré SHERIDAN

$$CH \equiv CH + 2\ X \longrightarrow H\underset{X}{C} = \underset{X}{CH}$$

La chaleur de chimisorption est E_a = 67 kc.mole^{-1} (WILSON) sur un catalyseur au nickel et ne dépend pas beaucoup du taux de couvrage.

II - HYDROGENATION DES ALCENES SUR LES CATALYSEURS AU NICKEL

1) Résultats cinétiques

On admet généralement que l'ordre est 1 par rapport à l'hydrogène et 0 par rapport à l'éthylène pour des pressions inférieures à 300 mm Hg (1)-(3) , et des températures comprises entre 0 et 100°C.

Quelques auteurs ont trouvé que l'ordre est 1 par rapport à l'hydrogène et par rapport à l'éthylène, en particulier GROSSI (30) et ZUR STRASSEN (27) pour des températures de l'ordre de 200°C et des pressions inférieures à 300 mm Hg.

TOYAMA, qui opère à des pressions nettement plus élevées et LAIDLER et coll. (31) ont trouvé que l'ordre par rapport à l'éthylène peut devenir négatif.

L'énergie d'activation apparente de l'hydrogénation de l'éthylène dépend de la température car la loi d'ARRHENIUS n'est pas satisfaite pour les températures élevées :

$\log v = \int \frac{1}{Ⓗ}$ commence à décroître à partir de 100°C (1)

v : vitesse de la réaction

Ⓗ : température absolue

A la température ambiante BEECK estime que l'énergie d'activation apparente

$$E_{app} = 10,7 \text{ kc.mole}^{-1} \quad (32)$$

FOSS et EYRING donnent

$$E_{app} = 8 \text{ kc.mole}^{-1} \quad (3)$$

WANNINGER trouve avec un catalyseur au Ni sur Al_2O_3

$$E_{app} = 11,6 \text{ kc.mole}^{-1} \quad (4)$$

Dans les mêmes conditions expérimentales l'énergie d'activation apparente - ainsi que la vitesse d'hydrogénation - diminuent avec la masse moléculaire de l'alcène hydrogéné.

Les résultats trouvés par AMENOMIYA (5) pour l'hydrogénation du butène - 1 avec un catalyseur au Ni sur Al_2O_3 confirment les résultats trouvés précédemment pour l'éthylène, à savoir:

Pour $P_{but} <$ 120 mm Hg, à 0°C $E_{app} = + 11,8 \text{ kc.mole}^{-1}$

ordre par rapport à l'hydrogène : 1

ordre par rapport au butène : 0

à 150°C $E_{app} = - 5,6 \text{ kc.mole}^{-1}$

ordre par rapport à l'hydrogène : 1

ordre par rapport au butène : 1

2) Mécanismes proposés

Les résultats expérimentaux obtenus à des pressions peu élevées ($p < 300$ mm Hg) concordent en général avec

$$(1) \quad v = k \frac{P_{H_2} \; P_e}{1 + K \; P_e}$$

v = vitesse de la réaction

P_e = pression partielle d'éthylène

P_{H_2} = pression partielle d'hydrogène

ce qui est compatible avec un mécanisme du type RIDEAL entre l'éthylène chimisorbé et l'hydrogène de la couche de VAN. DER WAALS.

La première investigation à une pression $P > P_A$ a été réalisée en 1960 par WANNINGER et SMITH (4) avec un catalyseur au Ni sur Al_2O_3 entre 30 et 80°C, en système dynamique. Ces auteurs ont trouvé :

$$v = k \frac{P_{H_2} \cdot P_{C_2H_5}}{1 + K p_{C_2H_4}}$$

Cependant TOYAMA, d'une part, LAIDLER et coll.(31), d'autre part, travaillant à des pressions supérieures à 300 mm Hg, ont trouvé que la vitesse de la réaction passe par un maximum lorsque la pression d'éthylène augmente et ont proposé l'expression suivante

$$(2) \quad v = k \frac{P_{H_2} \cdot P_e}{(1 + K p_e)^2}$$

ce qui est compatible avec un mécanisme du type LANGMUIR - HINSHELWOOD entre l'hydrogène faiblement chimisorbé et l'éthylène fortement chimisorbé.

* * *

Les mécanismes les plus plausibles font état du complexe semi-hydrogéné

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ M \end{matrix} - CH_3$$

POLANYI (12) a proposé

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ M \end{matrix} - \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ M \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2-CH_3 \\ / \\ M \end{matrix} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} CH_3-CH_3$$

BALANDIN (34) discute ce schéma et suppose que l'éthylène et l'hydrogène sont chimisorbés sur des sites d'espèces différente, ce qui le conduit pour la vitesse à l'expression

$$v = k \frac{\sigma_{H_2} P_{H_2}}{1+\sigma_{H_2} P_{H_2}} \cdot \frac{\sigma_e P_e}{1+\sigma_e P_e}$$

Pour $\sigma_e P_e \gg 1 \gg \sigma_{H_2} P_{H_2}$ on trouve :

$$v = k' P_{H_2} P_e^{o}$$

TWIGG suppose que la chimisorption de l'hydrogène est consécutive à la réaction d'une molécule d'hydrogène de la couche de VAN DER WAALS sur une molécule d'éthylène chimisorbé (formation du complexe semi-hydrogéné) :

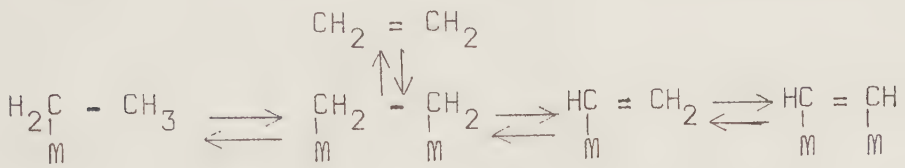
$$CH_2 = CH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ M \quad\quad M \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ M \quad\quad M \end{matrix} + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} CH_2 - CH_3 \\ | \\ M \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} \xrightarrow{k_3} CH_3 - CH_3$$

BEECK suppose au contraire que l'éthane se forme par réaction entre l'hydrogène chimisorbé dissociativement et l'éthylène gazeux dans la couche de VAN DER WAALS :

$$CH_2 = CH_2 + \begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ M \end{matrix} \longrightarrow CH_3 - CH_3$$

MIYAHARA (11) suggère l'existence des équilibres suivants:



Les atomes d'hydrogène qui interviennent dans ces équilibres sont des atomes chimisorbés.

III - HYDROGENATION DES ALCYNES SUR LES CATALYSEURS METALLIQUES

1) Résultats cinétiques

Il est établi (26) que les réactions

(I) $CH \equiv CH \xrightarrow{H_2} CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2} CH_3 - CH_3$

(II) $CH \equiv CH \longrightarrow$ polymères

sont concurrentes et que leur cinétique est la même pour des raisons que nous verrons ultérieurement : (I) et (II) passent toutes les deux par les mêmes étapes initiales.

a) Catalyseurs au nickel (26), (13) et (14)

L'ordre est en général 1 par rapport à l'hydrogène, nul ou légèrement négatif par rapport à l'acétylène; résultat trouvé par exemple par SHERIDAN avec Ni sur pierre ponce à 79°C.

DE PAUW et JUNGERS trouvent à 30°C avec Ni réduit un ordre 1 par rapport à l'hydrogène et -0,5 par rapport à l'acétylène.

Les énergies d'activation de I et II sont respectivement (35) :

$E_I = 10,9$ kc.mole^{-1} entre 0 et 126°C

$E_{II} = 12,7$ kc.mole^{-1} à 126°C

$E_{II} = 14,5$ kc.mole^{-1} à 0°C

De plus l'énergie globale d'activation E diminue quand le rapport $\frac{p_{H_2}}{p_a}$ augmente.

b) Catalyseurs au palladium

Avec un catalyseur Pd sur pierre ponce l'ordre est 1 par rapport à l'hydrogène et environ - 0,5 par rapport à l'acétylène à des températures voisines de la température ambiante (26).

TAMARU (33) propose les lois cinétiques expérimentales suivantes :

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k p_{H_2}}{1+b p_a} \quad \text{ou} \quad -\frac{dp}{dt} = \frac{k p_{H_2}}{1+b(p_a)^{1/2}}$$

GRIGNON (15) trouve qu'à basse température l'ordre est 1 par rapport à l'hydrogène et nul par rapport à l'acétylène. L'auteur suggère que seul l'acétylène est adsorbé dans ces conditions. Mais pour des températures supérieures à 160°C GRIGNON pense que les deux réactifs peuvent être adsorbés sur le catalyseur.

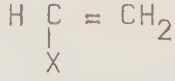
BOND et WELLS (24), qui ont travaillé avec un catalyseur au Pd sur Al_2O_3 empoisonné par Hg, trouvent que dans certaines conditions l'ordre par rapport à l'hydrogène passe progressivement de 1 à 0 lorsque la pression partielle de l'hydrogène augmente; de même l'ordre par rapport à l'acétylène passe progressivement de 1 à 0 lorsque la pression partielle de l'acétylène augmente.

Sur un catalyseur au palladium les énergies d'activation apparentes pour les réactions I et II sont respectivement 12 et 15 $kc.mole^{-1}$ (36).

On obtient des résultats cinétiques analogues avec le propyne. Cependant cet homologue immédiatement supérieur est moins fortement chimisorbé sur le catalyseur que l'acétylène.

2) Mécanisme proposé

D'après BOND (26), l'étape initiale serait la formation du complexe semi-hydrogéné.



par réaction entre l'acétylène chimisorbé et l'hydrogène de la couche de VAN DER WAALS : réaction I ou entre l'acétylène et l'hydrogène chimisorbés : réaction I'

I' étant plus probable que I

Le complexe semi-hydrogéné peut réagir de plusieurs façons:

II étant plus probable que III.

Le radical formé au cours de III peut initier une polymérisation ou se transformer par hydrogénation en éthylène adsorbé.

* * *

Les résultats concernant l'hydrogénation catalytique de l'éthylène ou de l'acétylène sont donc discordants et les mécanismes réactionnels ne sont pas élucidés (une étude cinétique ne peut d'ailleurs pas prétendre à cela). De plus, nous pouvons nous attendre à rencontrer au cours d'une étude cinétique de l'hydrogénation d'alcènes ou d'alcynes des réactions parasites.

IV - REACTIONS PARASITES

1) Polymérisations

La polymérisation de l'acétylène est bien connue : à 350°C l'acétylène subit une polymérisation thermique (17). De même, l'éthylène peut se polymériser en présence d'hydrogène sur un catalyseur au cobalt à 100°C, la réaction est initiée par l'oxygène (18).

2) Isomérisations

SHUIKIN (19) signale l'isomérisation du pentène -1 en pentène -2 accompagnée de la formation d'un peu de diène et de pentane entre 300 et 500°C sur gel de silice, sur Pt - SiO_2 etc... LUCCHESI (20) isomérise le butène -1 en butène -2 (cis) sur SiO_2-Al_2O_3.

AMENOMIYA (5) signale que, parallèlement à l'hydrogénation du butène -1 sur Ni, il peut y avoir une migration de la double liaison et une décomposition en hydrocarbures plus légers. CONN et TWIGG (21) expliquent la possibilité de migration de la double liaison en faisant intervenir le complexe semi-hydrogéné :

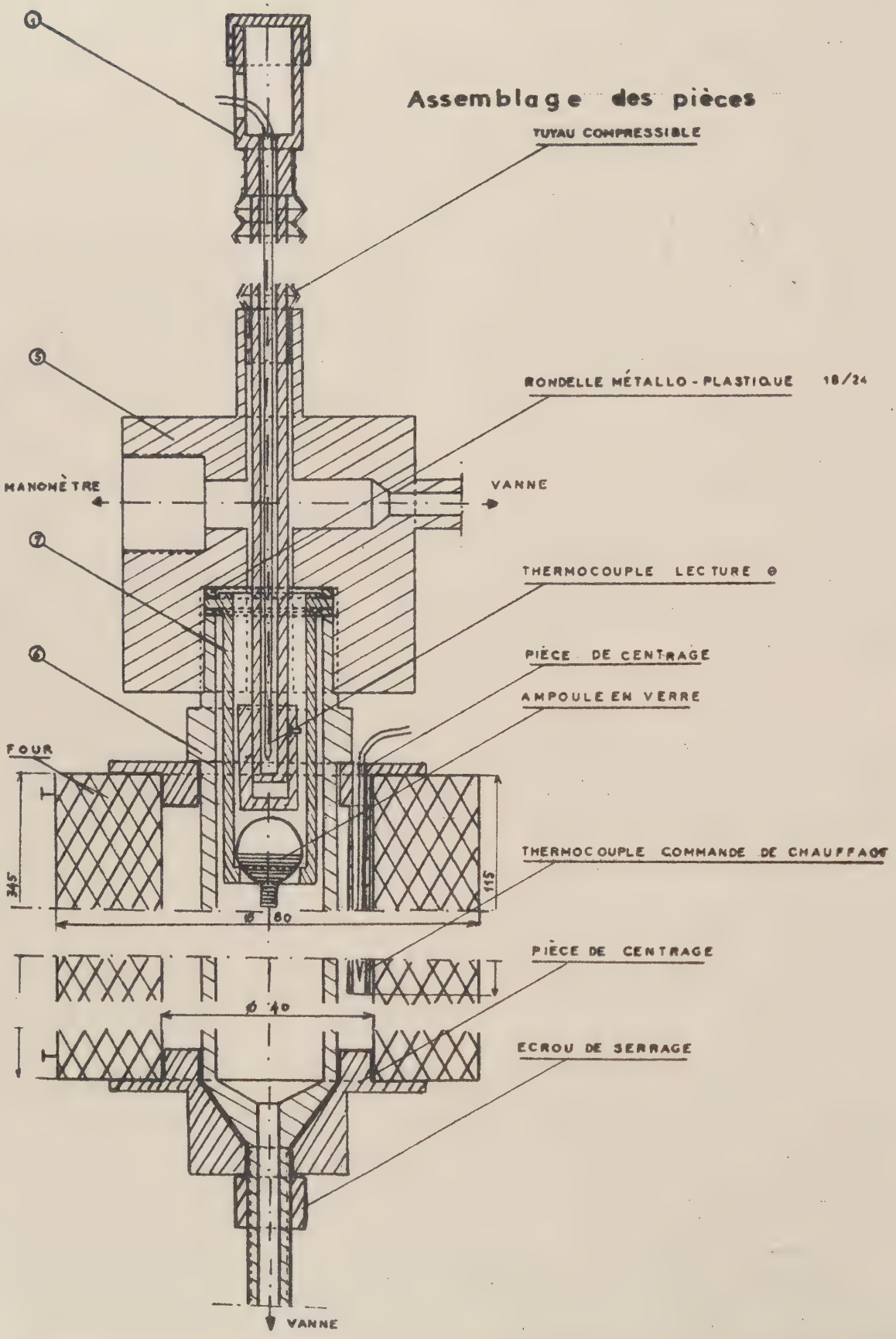
$$CH_3 - CH_2 - \underset{X}{CH} - \underset{X}{CH_2} + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{X}{CH} - CH_3 + H$$

$$CH_3 - CH_2 - \underset{X}{CH} - CH_3 \longrightarrow CH_3 - \underset{X}{CH} - \underset{X}{CH} - CH_3 + H$$

On trouvera de multiples exemples plus anciens d'isomérisations et de polymérisations d'hydrocarbures non saturés dans l'ouvrage d'EGLOFF (22).

3) Cracking

KEMBALL et ROSNEY (23) ont étudié le cracking du cyclopentène sur SiO_2 - Al_2O_3 à 400°C. De nombreux autres exemples sont connus.



① CASSE-AMPOULE

⑤ RACCORD

B_ PARTIE EXPERIMENTALE

I - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Dans le but d'étudier la cinétique d'hydrogénation en phase gazeuse d'hydrocarbures éthyléniques ou acétyléniques de masse moléculaire relativement élevée, nous avons été amenés à construire un appareil "statique" qui permet de suivre les réactions à l'aide d'un manomètre à des pressions P supérieures ou inférieures à la pression atmosphériques P_A .

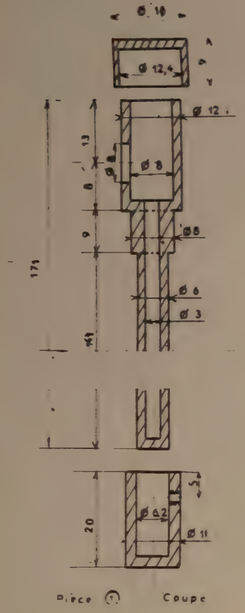
L'appareil finalement adopté est conforme au schéma ci-contre. Toutes les pièces qui le constituent sont taillées dans un bloc d'acier "demi-dur"; il n'y a aucune soudure afin d'améliorer l'étanchéité. L'appareil est constitué par :

- un tube réacteur : pièce ⑥. A l'extrémité inférieure s'adapte une vanne d'obturation à pointeau "Prolabo" haute pression. L'extrémité supérieure est filetée.

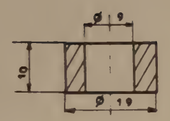
- un raccord : pièce ⑤ avec
  un écrou taraudé qui s'adapte à la pièce ⑥ ;
  un écrou taraudé qui s'adapte à un manomètre "Blondelle" à lame d'acier ;
  une extrémité libre à laquelle s'adapte une vanne d'obturation à pointeau.
  une extrémité libre, suivant l'axe de l'appareil. Sur cette extrémité est brasé à l'argent un tuyau comprimable "Rudolph", en tombac. L'autre extrémité de ce tuyau est brasée sur la pièce ①, le casse-ampoule, lequel est constitué par une tige réglable en longueur qui peut coulisser à l'intérieur du

- porte-ampoule : pièce ⑦ dont la partie supérieure est

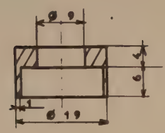
APPAREIL "STATIQUE" pour études cinétiques HÉTÉROGÈNES



Pièce ① Coupe

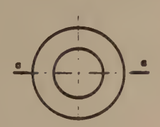


Pièce ② coupe a

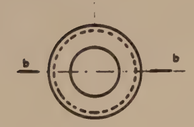


Pièce ③ coupe b

Pièce ④ coupe c

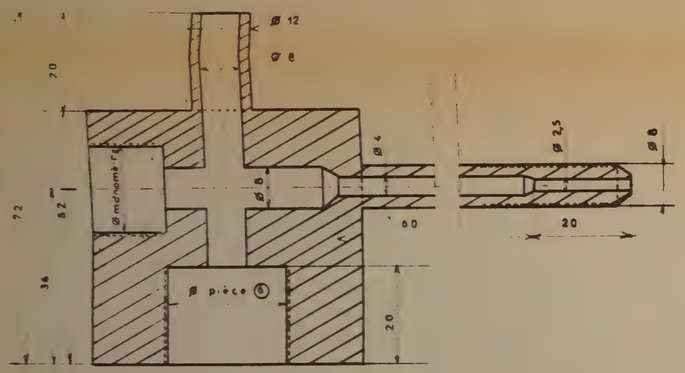


Pièce ② vue de dessus

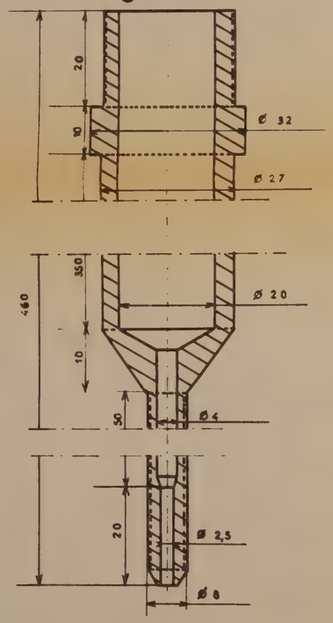


Pièce ③ vue de dessus

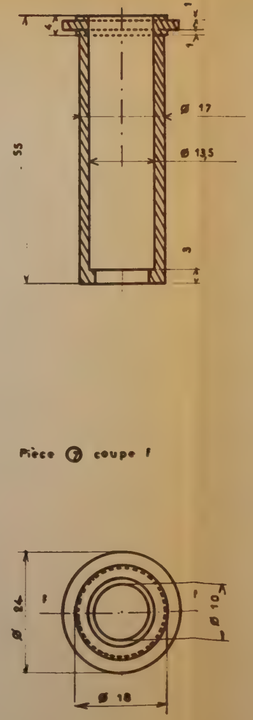
Pièce ④ vue de dessus



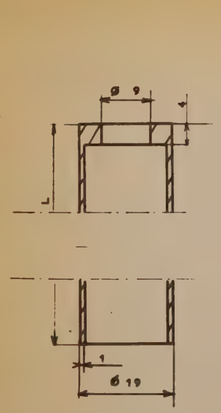
Pièce ⑤ coupe d



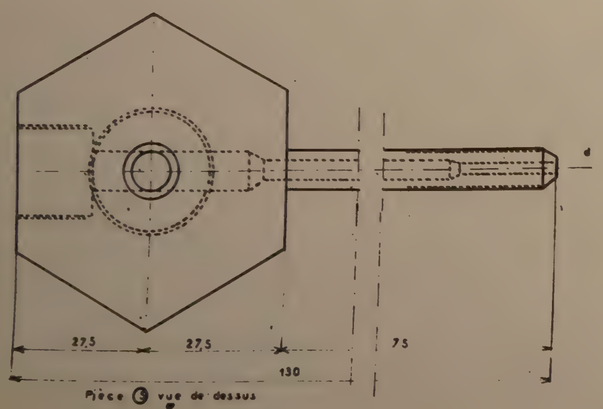
Pièce ⑥ coupe e



Pièce ⑦ coupe f



Pièce ⑧ coupe g



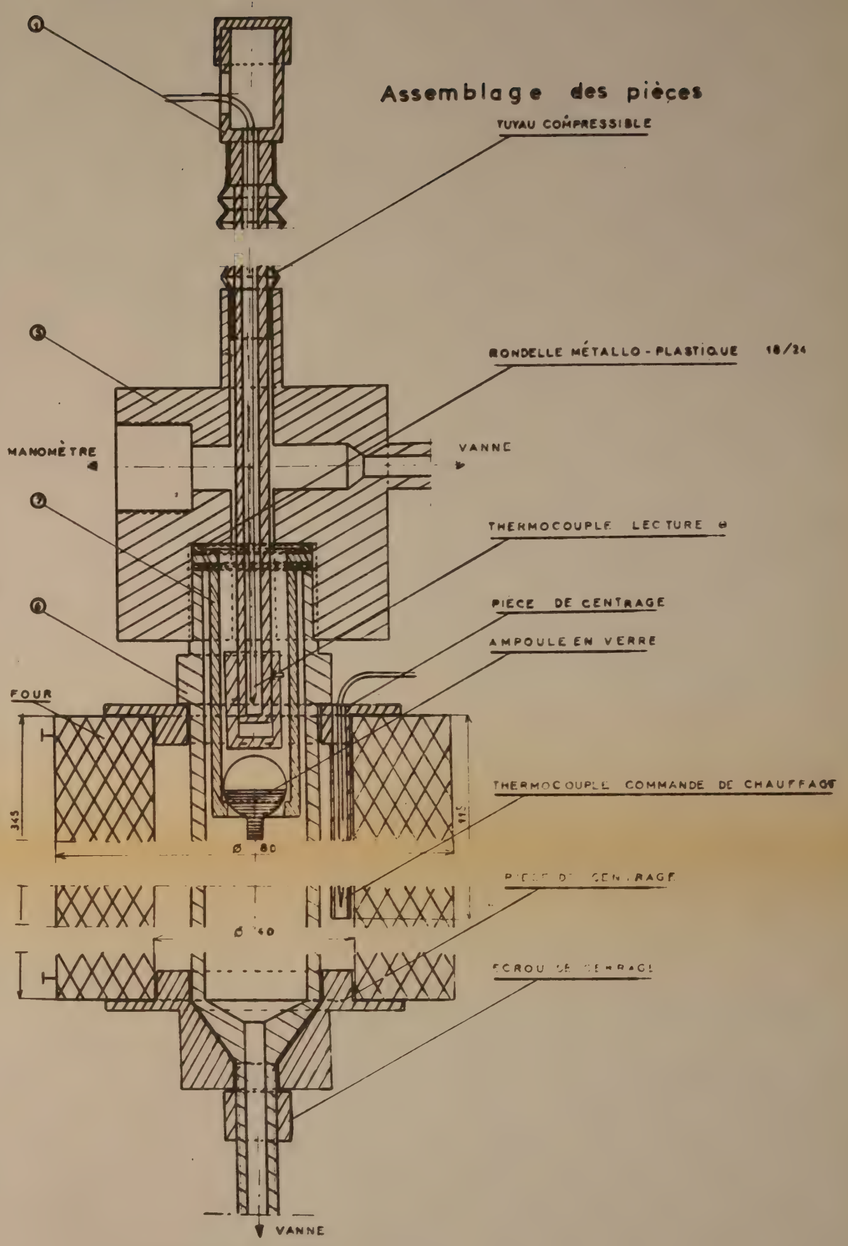
Pièce ⑤ vue de dessus

Pièce ⑥ vue de dessus

Pièce ⑦ vue de dessus

Pièce ⑧ vue de dessus

Assemblage des pièces



① CASSE-AMPOULE

② PORTE-CATALYSEUR COULISSANT DANS ⑤

③ .. ..

④ .. ..

⑤ RACCORD

⑥ TUBE RÉACTEUR

⑦ PORTE AMPOULE

⑧ ALLONGE COULISSANT DANS ⑥ L = 100 et 200

A. JÉVANOFF

laboratoire de Chimie Générale Caen

ECHELLE 1

enserrée entre les pièces ⑥ et ⑤, avec interposition de rondelles métalloplastiques. Les rainures de la partie supérieure de ⑦ imposent un centrage correct à ces rondelles.

Les autres pièces : ②, ③, ④ et ⑧ peuvent coulisser à l'intérieur de la pièce ⑥.

L'appareil est chauffé extérieurement dans un four cylindrique enserré entre deux pièces de centrage. Le chauffage du four est régulé, l'organe de détection étant un thermocouple fer-constantan, dont la soudure chaude se trouve à poste fixe entre le four et le réacteur ⑥. Le thermocouple est branché sur un régulateur de température à palpeurs de la"Pyrométrie Industrielle". Des barillets - petits fours auxiliaires - sont disposés autour des tubulures extérieures au four principal, dans le but d'éviter la condensation d'hydrocarbures dans les parties froides.

En fonctionnement, l'axe de l'appareil est horizontal.

II - CONDUITE D'UNE EXPERIENCE

L'ampoule en verre est remplie avec une quantité déterminée de liquide à hydrogéner à l'aide d'une seringue et scellée. Les pièces sont assemblées comme il est indiqué sur le schéma. La purge de l'appareil est commencée en même temps que le chauffage; elle peut être effectuée par un balayage avec un courant d'hydrogène pendant 1 h ou mieux en remplissant l'appareil d'hydrogène puis en y faisant le vide à l'aide d'une pompe à palettes munie d'un piège à carboglace et en répétant cette opération plusieurs fois. Les vannes sont fermées à la pression d'hydrogène désirée.

Après avoir laissé s'établir l'équilibre thermique, ce qui nécessite plusieurs heures, on casse l'ampoule au moyen du casse-

ampoule (temps t = 0) puis on note les variations de la pression totale P en fonction du temps t. A la fin de l'opération le produit obtenu peut être recueilli à l'aide d'un solvant ou condensé dans un piège à carboglace.

III - ESSAIS PRELIMINAIRES

Nous avons vérifié que pour une position fixe du catalyseur (*) la courbe $P = f(t)$ ne dépend pas de la masse du catalyseur (pour des masses de quelques décigrammes).

Pour chaque expérience nous avons vérifié que :

$$(1) \qquad \frac{(P_{HC})_o}{m_{HC}} = C^{te}$$

$(P_{HC})_o$: pression partielle initiale de l'hydrocarbure;
m_{HC} : masse d'hydrocarbure dans l'ampoule;

et que :

$$(2) \qquad (P_X)_o = k \qquad (H)$$

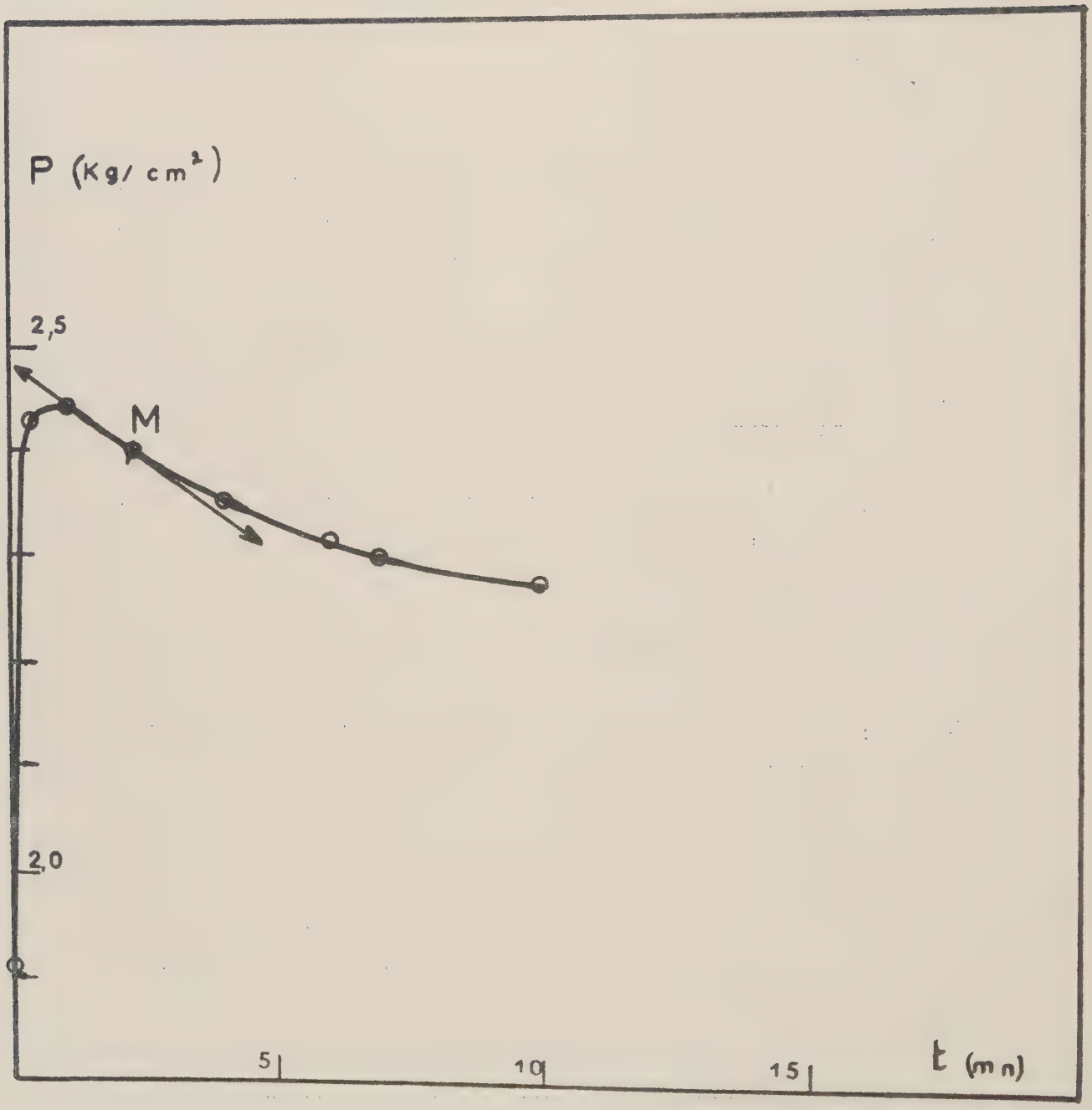
$(P_X)_o$: pression partielle initiale de l'un des produits initiaux (hydrogène ou hydrocarbure).

Les relations (1) et (2) sont vérifiées à quelques % près, ce qui prouve que les corps qui entrent en réaction obéissent avec une bonne approximation aux lois des gaz parfaits et que les hydrocarbures ne se condensent ni dans les parties les plus froides de l'appareil, ni dans les pores du catalyseur.

(*) En pratique le catalyseur est mis dans une position sensiblement centrale dans le réacteur.

Courbe 1

hexyne-1



IV - RESULTATS

1) Hexyne -1

Pour hydrogéner l'hexyne -1 nous avons utilisé un catalyseur aux Co et Mo déposés sur un silicoaluminate synthétique.

S_g = 18 m2/g ; V_g = 0,023 cm^3/g ; $\emptyset$ = 51 Å ; ρ_v = 3; P_{cat} = 0,07

a) Courbe $P = \int (t)$ pour $P > P_A$

Un exemple d'une telle courbe est donné sur le schéma "Courbe 1, hexyne -1" ci-contre.

En deça du point d'inflexion il y a deux phénomènes qui agissent en sens inverse : d'une part la vaporisation et la dilatation de l'hydrocarbure qui tendent à faire augmenter P, d'autre part l'hydrogénation qui tend à faire diminuer P. Au delà du point d'inflexion la réaction d'hydrogénation n'est plus perturbée par d'autres phénomènes. Si nous désirons connaître la vitesse initiale $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ et la pression initiale P_o, il est donc nécessaire d'extrapoler pour t→o la courbe expérimentale telle qu'elle se présente au delà du point d'inflexion. Nous avons constaté que l'extrapolation numérique est plus précise que l'extrapolation graphique.

Le principe de notre extrapolation numérique consiste à admettre que dans le domaine considéré la courbe est représentable par une expression de la forme

$$(1) \quad P = a + bt + ct^2$$

et à déterminer les coefficients a, b et c.

Cette détermination est faite en choisissant trois couples de valeurs expérimentales (P,t) au delà du point d'inflexion et en résolvant le système de trois équations linéaires en a, b et c, ainsi obtenues.

Or : $P_o = a$, donc : $(p_{hexy})_o = a - (p_{H_2})_o$

$$+\left(\frac{dP}{dt}\right)_o = b$$

avec p_{hexy} : pression partielle d'hexyne -1

p_{H_2} : pression partielle d'hydrogène.

Nous avons vérifié que la courbe expérimentale peut être mise sous la forme (1) avec une bonne approximation.

Discussion de la méthode d'extrapolation, calcul d'erreur

Dans les conditions les plus défavorables, 5 expériences reproduites dans des conditions identiques permettent d'espérer connaître, avec 95% de chances, $(p_{hexy})_o$ à mieux que $\pm$ 2 % et $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ à mieux que $\pm$ 20%, en supposant la distribution "normale".

En effet :

Les résultats de 5 expériences reproduites dans des conditions identiques sont consignés dans le tableau 1 "reproductibilité des résultats". Si les valeurs expérimentales correspondent à une distribution "normale", c'est-à-dire si les causes d'erreur sont en grand nombre et libres de jouer au hasard indépendamment les unes des autres, on peut calculer, avec une probabilité donnée, dans quel intervalle se trouve la valeur vraie de la pression initiale d'hexyne -1 et de la vitesse initiale.

TABLEAU 1

REPRODUCTIBILITE DES RESULTATS

exp.	θ (°C)	m (g)	$(p_{H_2})_o$ (kg/cm^2)	a (Kg/cm^2)	$(p_{hexy})_o$ (kg/cm^2)	$(p_{hexy})_{o/m}$ ($kg/cm^2/g$)	b ($kg/cm^2/mn$)
4	144	0,2704	1,170	2,035	0,865	3,198	$-1,98.10^{-3}$
7	142	0,2668	1,140	1,986	0,826	3,095	$-1,90.10^{-3}$
11	143	0,2721	1,140	1,988	0,848	3,116	$-1,37.10^{-3}$
12	143	0,2706	1,155	2,001	0,846	3,126	$-1,27.10^{-3}$
13	143	0,2722	1,145	1,997	0,852	3,130	$-1,81.10^{-3}$

Les résultats du tableau 1 permettent de calculer :

Pour $(p_{hexy})_o$

- la valeur moyenne $(p_{hexy})_{o_M} = 0,847$
- l'écart type $s = 0,0140$
- l'écart type de la moyenne des 5 mesures $s_m = 0,007$

Avec une probabilité de 95 %, pour N=4, la valeur vraie se trouve dans l'intervalle :

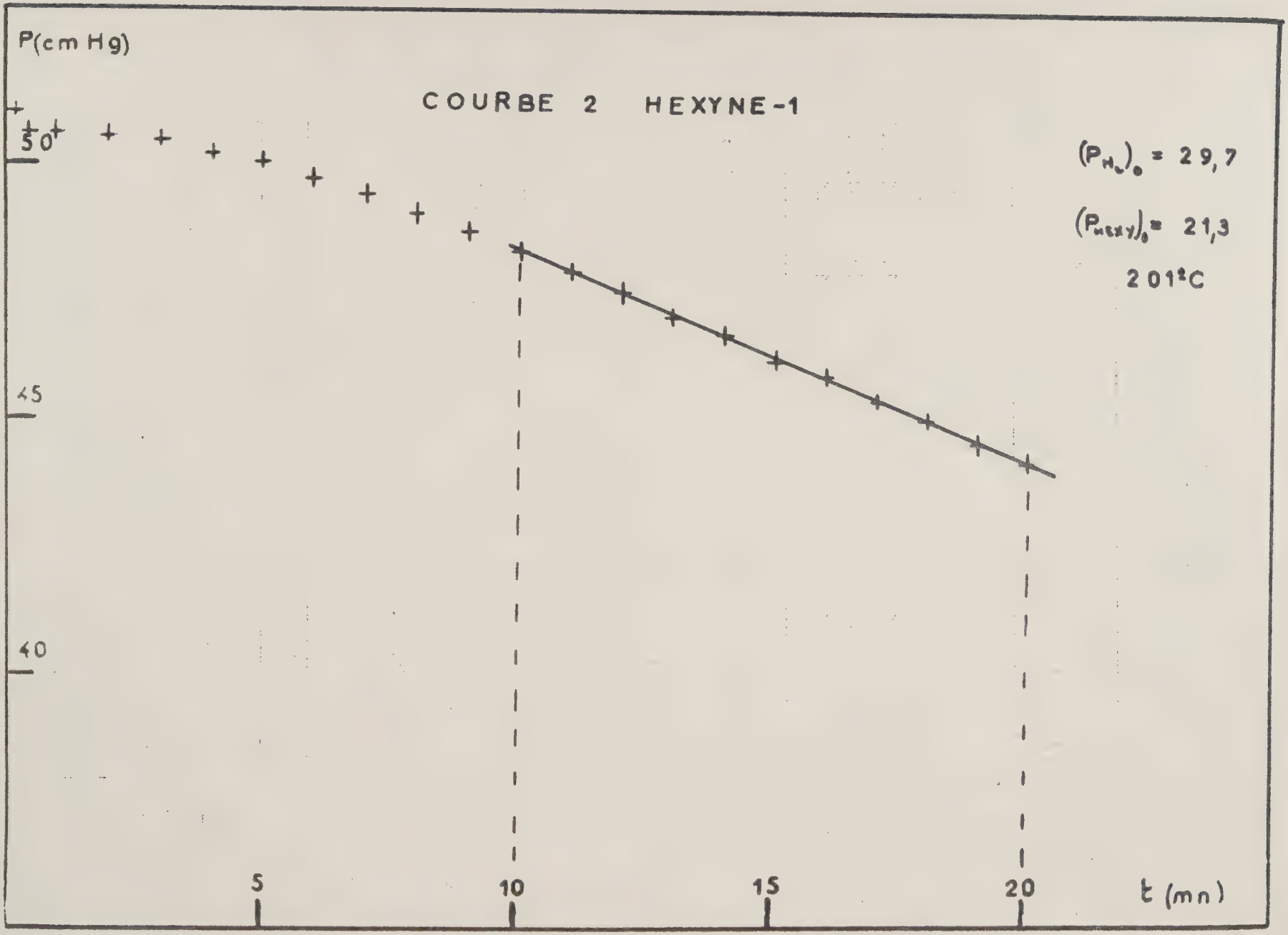
$$0,847 \pm 2,8 \cdot 0,007 = 0,847 \pm 0,019$$

Donc :

$(P_{hexy})_o$ à mieux que ± 2% avec 95% de chances

Pour $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$

- la valeur moyenne $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_{o_M} \cdot 10^3 = 1,67$
- l'écart type $s = 0,308$
- l'écart type de la moyenne de 5 mesures $s_m = 0,154$


P(cm Hg)
COURBE 2 HEXYNE-1
50
45
40
$(P_{H_2})_0$ = 29,7
$(P_{hexyne})_0$ = 21,3
201°C
5
10
15
20
t (mn)

Avec une probabilité de 95%, pour N = 4, la valeur vraie se trouve dans l'intervalle :

$$1,67 \pm 2,8 \times 0,154 = 1,67 \pm 0,43$$

Donc : $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ à mieux que $\pm$ 20% avec 95% de chances

b) Courbe $P = f(t)$ pour $P < P_A$

Un exemple d'une telle courbe est donné sur le schéma "Courbe 2, hexyne -1" ci-contre.

Il est possible, dans ce cas, de déterminer P_o et $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ graphiquement.

La diminution de pression est linéaire en fonction du temps dans l'intervalle

$$10 \text{ mn} < t < 20 \text{ mn}$$

On obtient

$(P_{hexy})_o$ à mieux que $\pm$ 1 %

$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ à mieux que $\pm$ 5 %.

c) Vieillissement du catalyseur

Ce phénomène a été étudié pour $P > P_A$. Les tableaux 1 et 2 contiennent les résultats de quatre expériences (les expériences 13, 14, 15 et 16) répétées dans des conditions identiques, mais en utilisant le même échantillon de catalyseur. La vitesse initiale des quatre expériences reste dans le domaine d'erreur défini dans le paragraphe a. Le vieillissement du catalyseur n'affecte donc pas de façon sensible l'étude cinétique. Cependant nous utiliserons désormais un échantillon de catalyseur neuf dans chaque expérience.

HEXYNE-1 Influence de la température

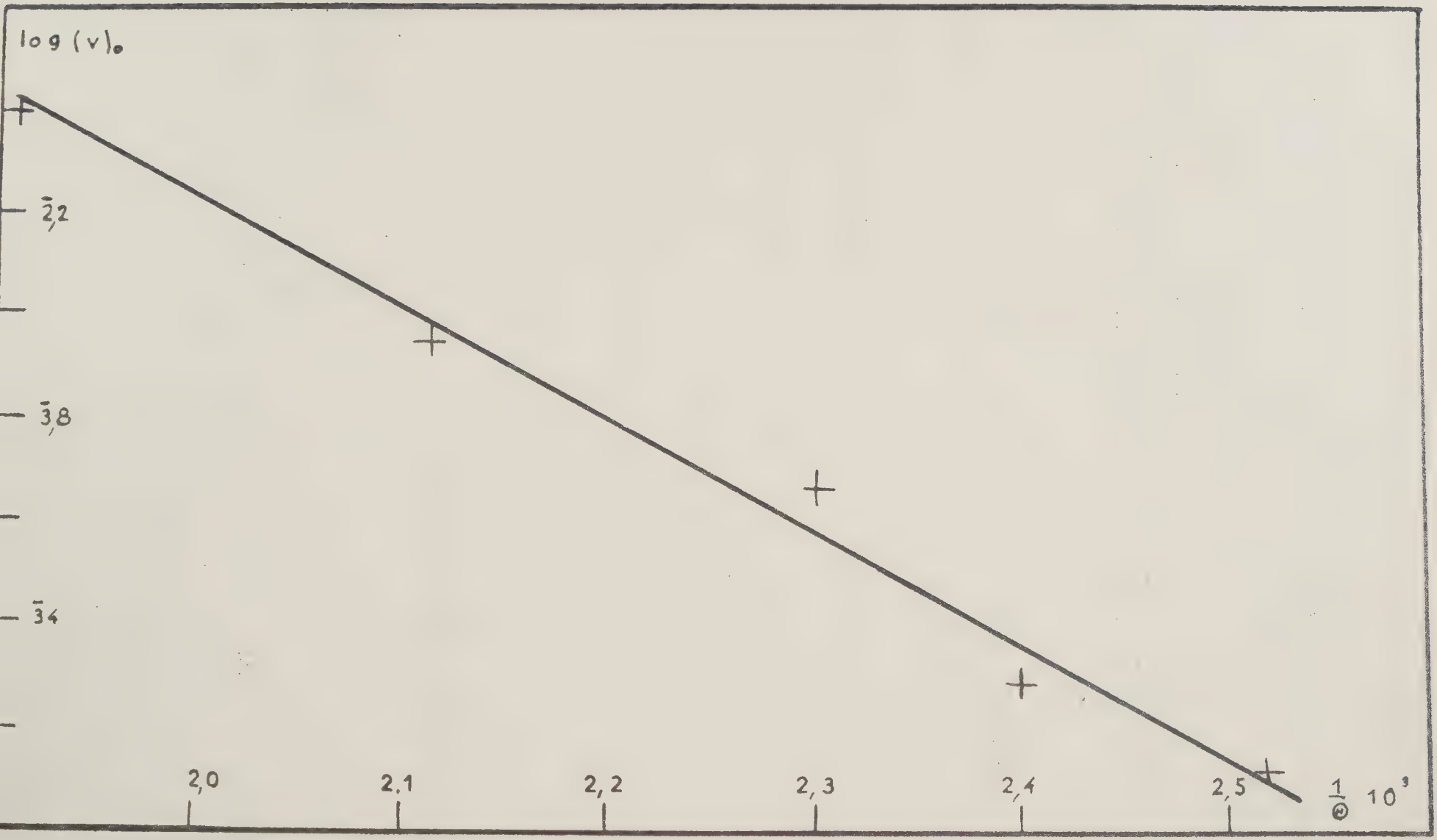


TABLEAU 2

VIEILLISSEMENT DU CATALYSEUR

exp.	catalyseur ayant déjà servi	θ (°C)	m masse hexyne-1 (g)	$(p_{H_2})_o$ (kg/cm²)	a (kg/cm²)	$(p_{hexy})_o$ (Kg/cm²)	$(p_{hexy})_o$ (kg/cm²)	b (kg/cm²/mn)
14	1 fois	143	0,2700	1,140	1,993	0,853	3,159	$-1,48.10^{-3}$
15	2 fois	143	0,2719	1,160	2,009	0,849	3,122	$-1,21.10^{-3}$
16	3 fois	143	0,2697	1,165	2,031	0,866	3,210	$-1,95.10^{-3}$

d) Influence de la température

L'influence de ce paramètre a été étudiée pour $P > P_A$. Les résultats contenus dans le tableau 3 ont été reportés sur la courbe "hexyne -1, influence de la température", ci-contre, où nous avons porté en abscisses l'inverse de la température absolue

TABLEAU 3

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Ⓗ (1) (°K)	$1/Ⓗ^{10^3}$	m (g)	$(p_{H_2})_o^{\theta}$ (2) (Kg/cm²)	a^{θ} (Kg/cm²)	b^{θ} (Kg/cm²/mn)	$+\left(\frac{dP}{dt}\right)_o^{397}$ (3) (Kg/cm²/mn)	$\log\left[-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o^{397}\right]$
397	2,52	0,2645	1,110	1,914	-0,0013	- 0,0013	$\bar{3},114$
435	2,30	0,2651	1,185	2,085	-0,0050	- 0,0046	$\bar{3},663$
475	2,11	0,2701	1,300	2,275	-0,0107	- 0,0089	$\bar{3},949$
417	2,40	0,2704	1,170	2,035	-0,0020	- 0,0019	$\bar{3},279$
524	1,99	0,2710	1,440	2,494	-0,0334	- 0,254	$\bar{2},405$

(1) Ⓗ : température absolue de l'expérience

(2) $(p_{H_2})_o^{\theta}$: pression initiale d'hydrogène à la température de l'expérience en kg/cm²

(3) $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o^{397}$: vitesse initiale de la réaction, ramenée à 397°K en kg/cm²/mn

Ⓗ et en ordonnées le logarithme décimal de la vitesse initiale. Nous constatons que la vitesse initiale obéit à la loi d'ARRHENIUS dans le domaine de température 125-250°C. Ce fait prouve que nous mesurons effectivement une vitesse de réaction (la vitesse de diffusion v' obéit à une loi de la forme $v' = k \sqrt{Ⓗ}$). Nous pouvons en outre, par application de la loi d'ARRHENIUS, calculer l'énergie d'activation apparente de la réaction : E_{app}.

Nous trouvons

$$E_{app} = 10,0 \text{ kc.mole}^{-1}$$

Comme nous le verrons plus loin, nous sommes dans un domaine où l'ordre est 1 par rapport à l'hydrogène et 0 par rapport à l'hexyne -1 :

Par exemple à 397°K $(p_{H_2})_o = 1,110 \text{ kg/cm}^2$ et $(p_{hexy})_o = 0,804 \text{ kg/cm}^2$.

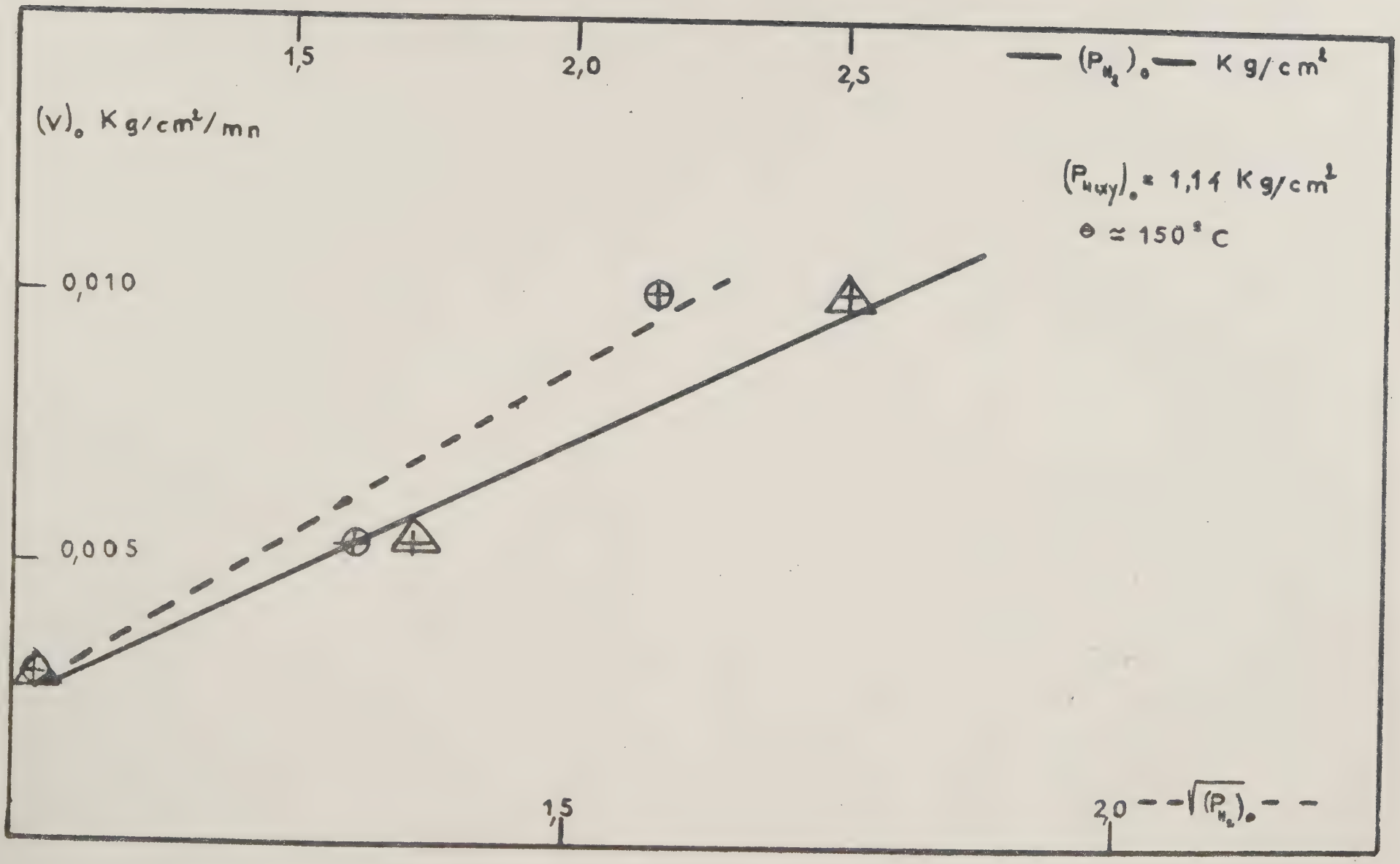
L'énergie d'activation vraie est donc

$$E_{vrai} = 10,0 + E_{H_2}$$

où E_{H_2} : chaleur d'adsorption de H_2 sur le catalyseur. D'après les résultats rappelés dans A.I.1., l'énergie d'activation vraie doit donc être

$$30 \text{ kc.mole}^{-1} < E_{vrai} < 40 \text{ kc.mole}^{-1}$$

HEXYNE-1


1,5
2,0
2,5
$(P_{H_2})_o$ Kg/cm²
$(v)_o$ Kg/cm²/mn
$(P_{Hexy})_o$ = 1,14 Kg/cm²
θ ≃ 150° C
0,010
0,005
1,5
2,0
$\sqrt{(P_{H_2})_o}$

e) Influence de $(p_{H_2})_o$ sur la vitesse initiale

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 4. Ils sont reportés dans le graphique ci-contre :

- en abscisses $(p_{H_2})_o$ et $(p_{H_2})_o^{1/2}$
- en ordonnées la vitesse initiale $v_o = -\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$

La courbe en trait plein est $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o = f\,(p_{H_2})_o$

La courbe en pointillé $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o = f\,(p_{H_2})_o^{1/2}$

Les résultats expérimentaux ne nous permettent pas de trancher si la vitesse initiale est proportionnelle à $(p_{H_2})_o$ ou à sa racine carrée.

TABLEAU 4

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HYDROGENE

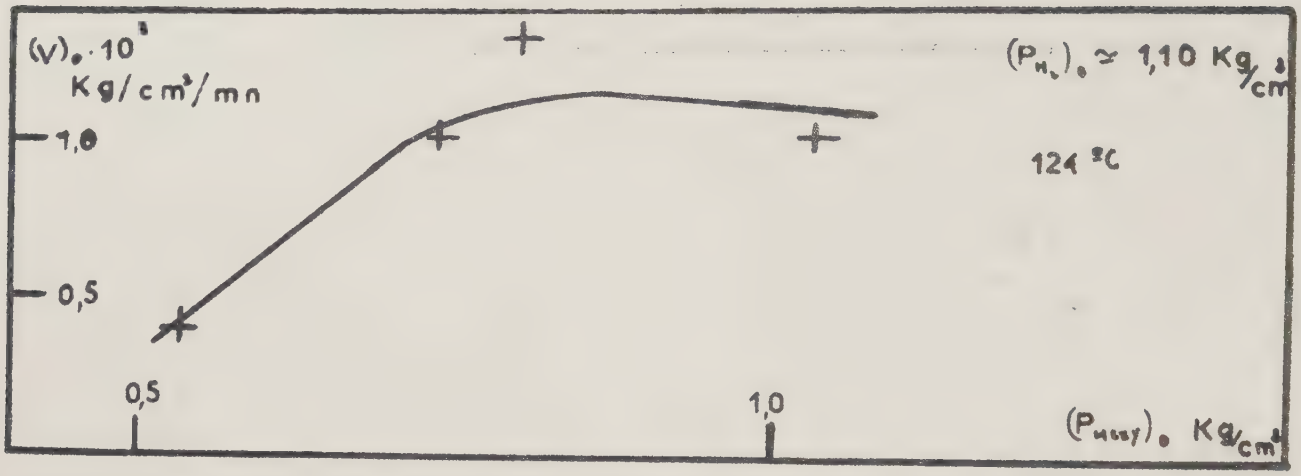
θ= 150°C; masse de catalyseur # 0,35g; $(p_{hexy})_o$=1,14 kg/cm^2	
$(p_{H_2})_o$ (kg/cm^2)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ (kg/cm^2/mn)
1,045	0,0030
1,73	0,0054
2,51	0,0100

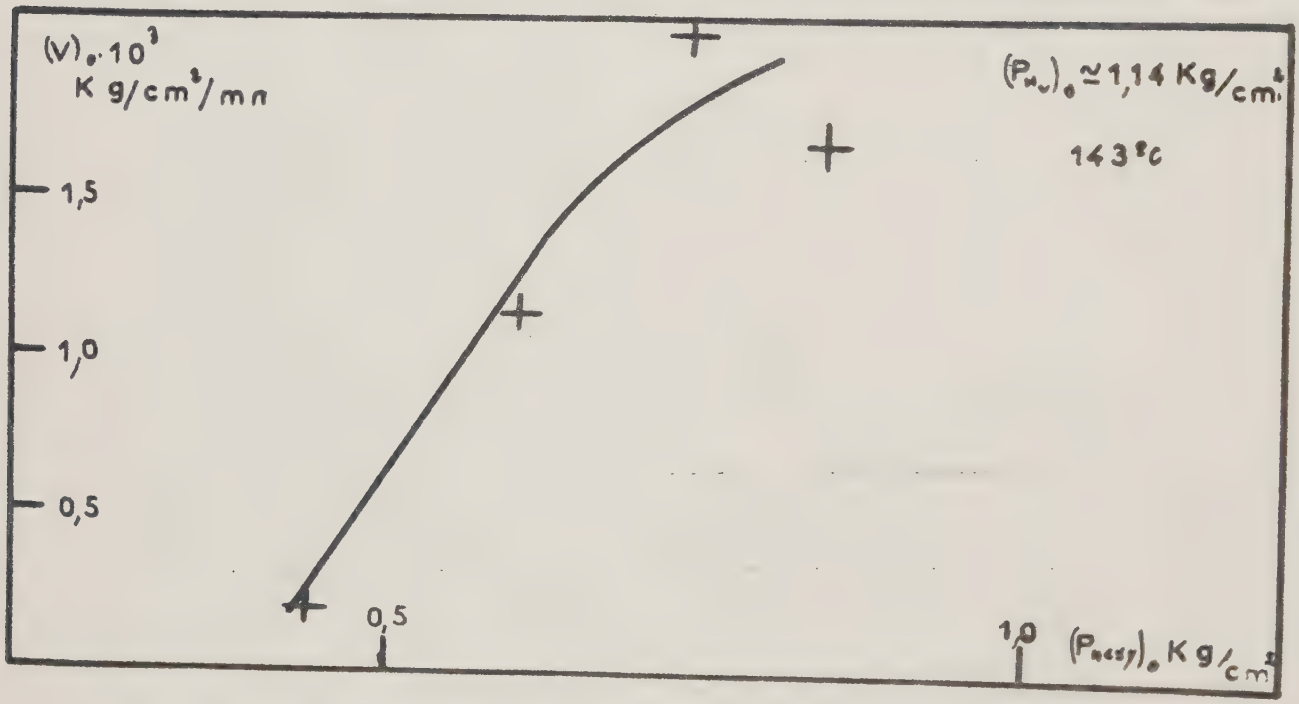
f) Influence de $(p_{hexy})_o$ sur la vitesse initiale

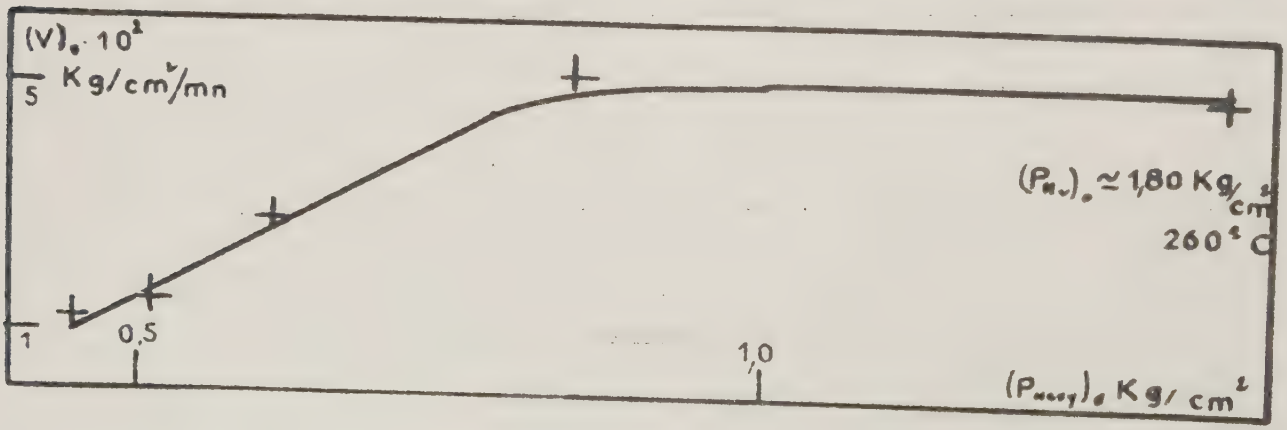
f.1. Résultats obtenus à $P > P_A$

Les résultats de trois groupes d'expériences effectuées

HEXYNE -1


(V)₀·10³
Kg/cm²/mn
1,0
0,5
0,5
1,0
(P_H2)₀ ≃ 1,10 Kg/cm²
124 °C
(P_ossy)₀ Kg/cm²


(V)₀·10³
Kg/cm²/mn
1,5
1,0
0,5
0,5
1,0
(P_H2)₀ ≃ 1,14 Kg/cm²
143 °C
(P_ossy)₀ Kg/cm²


(V)₀·10²
5
Kg/cm²/mn
1
0,5
1,0
(P_H2)₀ ≃ 1,80 Kg/cm²
260 °C
(P_ossy)₀ Kg/cm²

à 125, 143 et 260°C sont consignés dans les tableaux 5, 6 et 7 et reportés sur les graphiques ci-contre.

Nous avons constaté que lorsque $(p_{hexy})_o$ augmente, la vitesse initiale augmente puis tend vers une limite ou diminue.

Pour des valeurs de $(p_{hexy})_o$ supérieures à celles indiquées sur les courbes expérimentales les résultats ne sont pas reproductibles. Les causes peuvent être :

- la vitesse de diffusion des hydrocarbures dans les pores du catalyseur devient du même ordre de grandeur que la vitesse de réaction.

- L'hydrogénation étant exothermique, le catalyseur peut être localement à une température supérieure à la température moyenne du réacteur.

TABLEAU 5

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HEXYNE -1 , θ = 124°C

$(p_{H_2})_o$ (kg/cm^2)	a (kg/cm^2)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ (kg/cm^2/mn)	$(p_{hexy})_o$ (kg/cm^2)
1,125	1,385	0,0004	0,536
1,030	1,566	0,0010	0,741
1,050	1,791	0,0013	0,804
1,110	1,914	0,0010	1,035

TABLEAU 6

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HEXYNE -1 , θ = 143°C

$(p_{H_2})_o$ (kg/cm2)	a (kg/cm^2)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ ($kg/cm^2/mn$)	$(p_{hexy})_o$ (kg/cm^2)
1,145	1,400	0	0,255
1,155	1,592	$0,2.10^{-3}$	0,437
1,140	1,746	$1,13.10^{-3}$	0,606
1,140	1,880	$2,00.10^{-3}$	0,740
1,140 *		$1,24.10^{-3} < \mu < 2,10.10^{-3}$	$0,828 < \mu < 0,866$

* cette expérience est la moyenne de 5 expériences : voir paragraphe B, IV, 1,a.

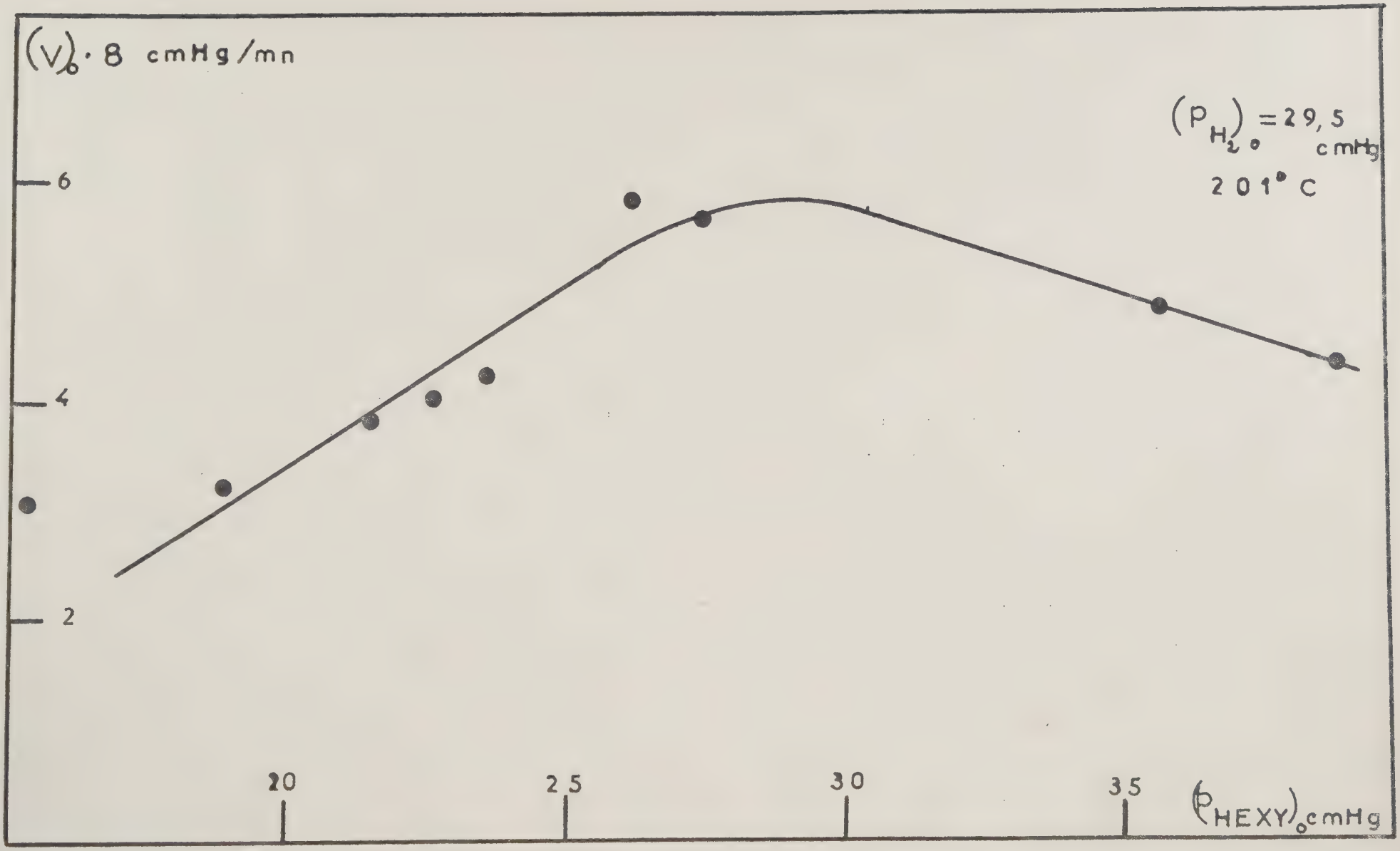
TABLEAU 7

INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'HEXYNE -1 θ = 260°C

$(p_{H_2})_o$ (kg/cm^2)	a (kg/cm^2)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ ($kg/cm^2/mn$)	$(p_{hexy})_o$ (kg/cm^2)
1,77	2,22	$1,2.10^{-2}$	0,45
1,83	2,34	$1,5.10^{-2}$	0,51
1,84	2,45	$2,9.10^{-2}$	0,61
1,87	2,72	$5,2.10^{-2}$	0,85
1,81	3,17	$5,0.10^{-2}$	1,36

Nous avons opéré à $P < P_A$ pour éviter ces inconvénients possibles afin de savoir si l'ordre est nul ou négatif pour les grandes valeurs de $(p_{hexy})_o$ / $(p_{H_2})_o$

HEXYNE -1


$(V)_o \cdot 8$ cmHg/mn
$(P_{H_2O})_o = 29,5$ cmHg
201° C
6
4
2
20
25
30
35
$(P_{HEXY})_o$ cmHg

f.2. Résultats obtenus à $P < P_a$

Pour $(p_{H_2})_o$ = 29,5 cm Hg, à 201°C, on a obtenu les résultats suivants (tableau 8) :

TABLEAU 8

INFLUENCE DE $(p_{hexy})_o$ SUR LA VITESSE INITIALE

$(p_{hexy})_o$ (cm Hg)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o \times 10$ (cm Hg/mn)	$(p_{hexy})_o$ (cm Hg)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o \times 10$ (cm Hg/mn)
15,3	3,81	26,2	7,25
18,9	4,00	27,5	7,00
21,5	4,75	35,8	6,00
22,7	5,00	39	5,37
23,6	5,25		

Les résultats du tableau 8 sont reportés sur la courbe ci-contre. Nous voyons que la vitesse passe par un maximum pour $(p_{hexy})_o$ de l'ordre de 28 cm Hg; pour les valeurs plus grandes de $(p_{hexy})_o$ l'ordre est négatif par rapport à l'hexyne -1.

REMARQUES IMPORTANTES :

1) Des expériences réalisées à $\theta \neq 200°C$ ont montré que lorsque

$$t \longrightarrow \infty, \quad P \longrightarrow P_L$$

$$P_L \neq (p_{H_2})_o - 0,2\ (p_{hexy})_o$$

Cependant l'étude, par chromatographie en phase gazeuse, du liquide condensé à la fin de la réaction ne révèle que deux

pics qui correspondent, d'après leur temps de rétention, à l'hexyne -1 et à l'hexène -1 (*)

Il semble donc que le catalyseur soit spécifique pour l'hydrogénation de l'hexyne -1 en hexène -1 mais qu'il se forme un peu de polymères. La quantité de polymères formée augmente lorsque la température θ augmente : dans l'expression

$$\underline{P}_L = (p_{H_2})_o - \sigma (p_{hexy})_o$$

a augmente lorsque θ augmente

S'il ne se produisait que la réaction d'hydrogénation hexyne $\longrightarrow$ hexène on aurait

$$\underline{P}_L = (p_{H_2})_o$$

2) Si on considère la courbe donnant la variation de $\underline{P}$ en fonction de t, pour $\underline{P} < \underline{P}_A$, on constate que la réaction élémentaire qui détermine la vitesse globale de réaction débute par une période d'initiation relativement longue (de l'ordre de 10 mn).

Pour $\underline{P} > \underline{P}_A$ l'existence d'une période d'initiation ne ressort pas formellement de l'aspect de la courbe $\underline{P}$ en fonction de t les phénomènes initiaux étant multiples; tout ce que l'on peut dire c'est que la période d'initiation a une durée inférieure à 2 mn (abscisse du point d'inflexion).

(*) à 27°C, dans les conditions définies dans le chapitre A.II de la première partie, si le temps de rétention pour l'hexyne -1 (Eb_{760} = 63,5°C) est pris égal à 1, les temps de rétention pour l'hexane (Eb_{760} = 69°C) et pour l'hexène -1 (Eb_{760} = 71,5°C) sont respectivement 1,16 et 1,39.

Pour expliquer la différence entre les durées des périodes d'initiation on peut faire remarquer que :

- pour $P < P_A$ la purge de l'appareil, à la température de l'expérience projetée, est effectuée par pompage jusqu'à 5.10^{-2} mm Hg puis remplissage d'hydrogène, ces deux opérations étant répétées au moins six fois;

- pour $P \geq P_A$ la purge de l'appareil à la température de l'expérience projetée est effectuée par balayage avec un courant d'hydrogène pendant une heure environ.

On peut penser que dans ce dernier cas il reste des traces plus importantes d'oxygène dans l'appareil et il n'est pas impossible que l'oxygène soit nécessaire pour initier la réaction.

2) Hexène -1

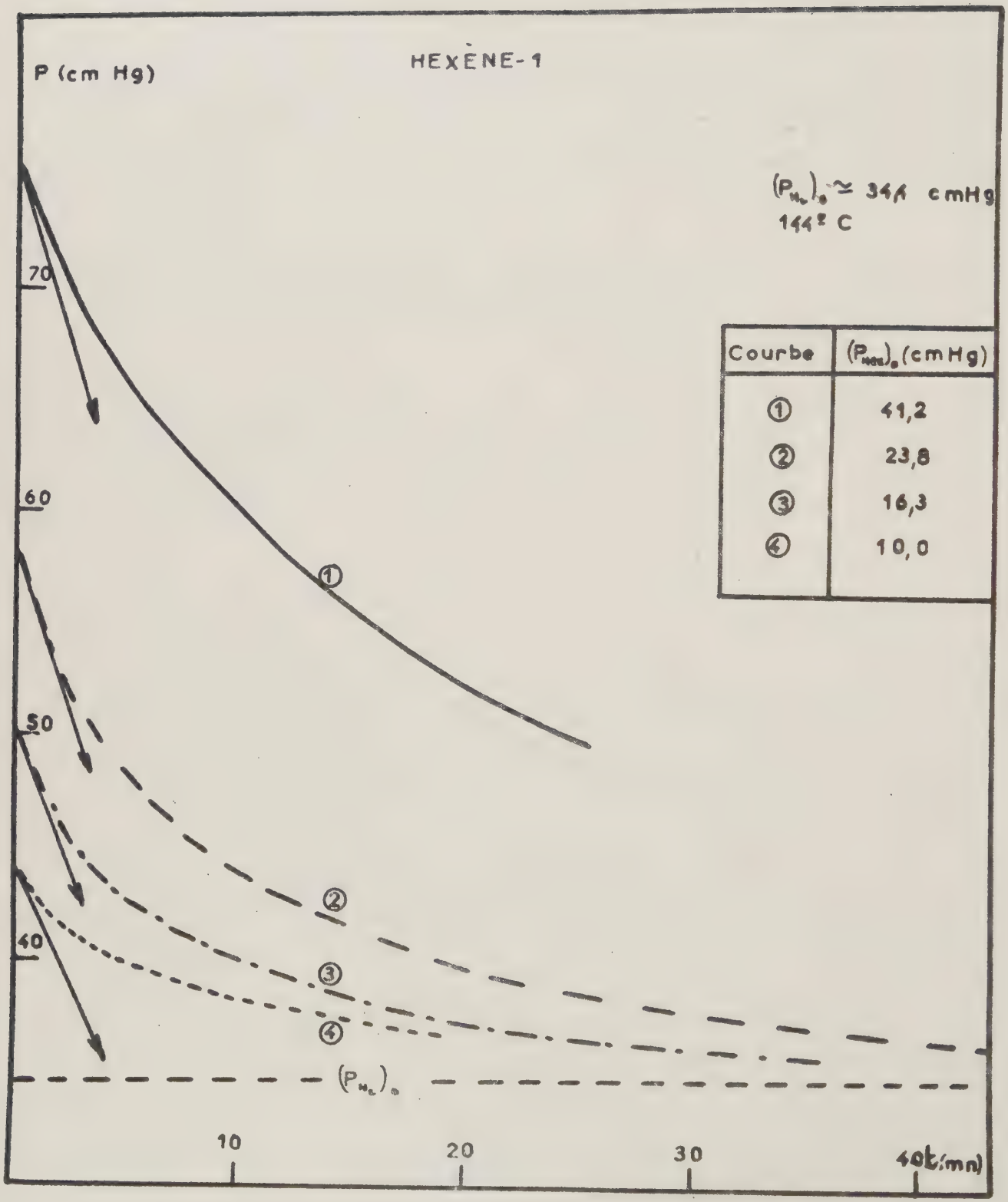
Pour l'hydrogénation de l'hexène -1 nous nous sommes servis du catalyseur Ni sur "Weissperlen" préparé comme il a été vu plus haut et dont les caractéristiques physico-chimiques ont été déterminées dans le chapitre B, II de la première partie.

Nous avons utilisé des masses de l'ordre de 1 dg. de catalyseur neuf par expérience, bien que le vieillissement de ce catalyseur soit négligeable.

Pour ces expériences nous avons toujours opéré à $P < P_A$. On obtient par la méthode graphique

$$(p_{hex})_o \text{ à mieux que } 1\ \%$$

$$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o \text{ à mieux que } 5\ \%$$



Courbe	$(P_{hex})_0$ (cmHg)
①	41,2
②	23,8
③	16,3
④	10,0

a) Influence de $(p_{hex})_o$ sur la vitesse initiale

Nous avons rassemblé dans le tableau 9 les résultats de quatre expériences réalisées à 144°C.

Les résultats sont reportés sur le graphique ci-contre qui donne la pression totale P en fonction du temps t pour chacune des quatre expériences.

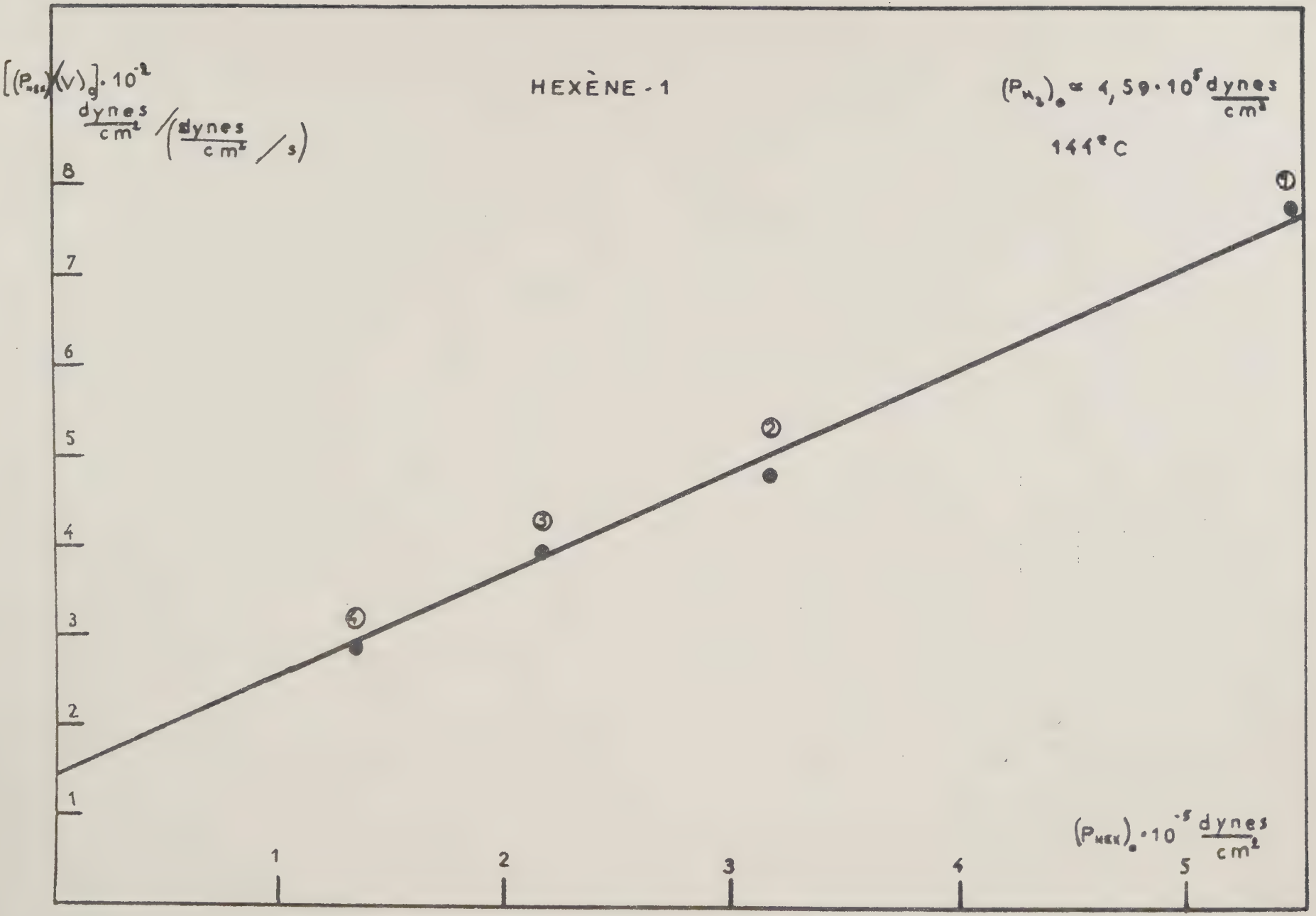
Nous voyons que lorsque $t \to \infty$, $P \to (p_{H_2})_o$, ce qui démontre l'absence de réactions parasites (à moins que l'augmentation de pression due au cracking ne compense exactement la diminution de pression due à la polymérisation).

On détermine graphiquement $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$

TABLEAU 9

INFLUENCE DE $(p_{hex})_o$ SUR LA VITESSE INITIALE

Expérience	④	③	②	①
Masse hexène-1 (g)	0;04095	0,7155	0,10235	0,17315
P(cm Hg) / t(mn)				
0	34,4	34,3	34,4	34,2
1/6	43,8	50,1	57,5	75
1/2	43,4	49,4	56,6	73,9
1	42,7	48	55,3	72,6
2	41,9	46	52,9	70,5
3	41	44,7	51,1	68,9
4	40,5	43,5	49,5	67,2
5	40	42,7	48,3	65,9
6		42	47,1	
7			46,1	
8	38,9	40,9		62
9			44,5	
10		40		
11				58,8
13	37,8		42,3	
14		38,6		
15				55,4
17	37,1			
18		37,7		
19			40,0	
21				51,6
22		37,1		
24				50,1
25			38,7	
27		36,5		
30		36,1	37,8	
34		35,9		
38			36,8	
42			36,3	
52			35,7	
65			35	


HEXÈNE - 1
$(P_{H_2})_0 = 1,59 \cdot 10^5 \frac{dynes}{cm^2}$
144°C
$\left[(P_{H_2})(V)_g\right] \cdot 10^{-2}$
$\frac{dynes}{cm^2} / \left(\frac{dynes}{cm^2} / s\right)$
8
7
6
5
4
3
2
1
1
2
3
4
5
$(P_{HEX})_0 \cdot 10^{-5} \frac{dynes}{cm^2}$

Les valeurs expérimentales de $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ ainsi trouvées sont portées dans le tableau 10.

TABLEAU 10

INFLUENCE DE $(p_{hex})_o$ SUR LA VITESSE INITIALE

$\theta = 144°C$; $(p_{H_2})_o = 34,4$ cm Hg

Expérience	$(p_{hex})_o$ (cm Hg)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ (cm Hg/mn)	$(p_{hex})_o \cdot 10^{-5}$ (dyne/cm^2)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o \cdot 10^{-2}$ (dyne/cm^2/s)	$\left[(p_{hex})_o / -\left(\frac{dP}{dt}\right)_o\right] \cdot 10^{-2}$ (s)
④	10	2,1	1,33	4,67	2,85
③	16,2	2,5	2,17	5,55	3,91
②	23,8	3,0	3,17	6,67	4,75
①	41,2	3,2	5,49	7,11	7,72

La courbe ci-contre représente la variation du rapport

$$(p_{hex})_o \ / \ -\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$$

en fonction de $(p_{hex})_o$. On voit que cette courbe est sensiblement linéaire. Une explication possible sera donnée plus loin.

b) Influence de $(p_{H_2})_o$ sur la vitesse initiale

On a déterminé de même l'influence de $(p_{H_2})_o$ sur la vitesse initiale.

Les résultats sont consignés dans le tableau 11.

TABLEAU 11

INFLUENCE DE $(p_{H_2})_o$ SUR LA VITESSE INITIALE

$\theta = 144°C$; $(p_{hex})_o = 16,0$ cm Hg

$(p_{H_2})_o$ (cm Hg)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ (cm Hg/mn)	$(p_{H_2})_o$ (cm Hg)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ (cm Hg/mn)
20,5	0,4	37	1,8
27,3	0,7	36,9	4,0
29	0,9	37,1	2,6
31	1,4		

En première approximation, $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ est proportionnel à $(p_{H_2})_o$ pour :

$$20 \text{ cm Hg} < (p_{H_2})_o < 31 \text{ cm Hg}.$$

Lorsque $(p_{H_2})_o > 31$ cm Hg les résultats ne sont pas reproductibles.

Lorsque $(p_{H_2})_o < 20$ cm Hg les vitesses sont trop lentes pour pouvoir être mesurées avec une précision suffisante. Le domaine de variation de $(p_{H_2})_o$, que l'on peut effectivement étudier, est trop étroit pour que nous puissions affirmer que la vitesse initiale est proportionnelle à $(p_{H_2})_o$ (c'est-à-dire ordre 1).

Nous avons fait des expériences pour des valeurs différentes de $(p_{hex})_o$ et de θ - en particulier à 110°C - mais ne sommes pas parvenus à déterminer en toute certitude l'influence de $(p_{H_2})_o$ sur la vitesse initiale, la reproductibilité des résultats étant mauvaise.

Il ressort <u>implicitement</u> de toutes les publications parues à ce jour que tous les expérimentateurs ont rencontré des diffi-

cultés analogues dans l'étude de l'hydrogénation catalytique de l'éthylène.

c) Influence de la température

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 12

TABLEAU 12

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE INITIALE

θ (°C)	$(p_{H_2})_o^{\theta}$ (cm Hg)(1)	$(p_{hex})_o^{\theta}$ (cm Hg) (1)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o^{\theta}$ (cm Hg/mn)(2)	$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o^{114}$ (cm Hg/mn)(3)
114	19	16	0,1 (*)	0,1
144	20,5	17,3	0,4	0,37
159	21,3	17,9	1,3	1,16
174	22,0	18,5	1,0	0,87

(1) les pressions partielles sont choisies de telle manière que, lorsqu'elles sont ramenées à la même température par application de la loi des gazparfaits,elles sont égales d'une expérience à l'autre.

(2) vitesse initiale, à température de l'expérience, déterminée comme ci-dessus sur la courbe $P = f(t)$

(3) vitesse initiale ramenée à 114°C par application de la loi des gaz parfaits. Nous constatons que la vitesse passe par un maximum entre 150 et 170°C.

REMARQUES

1. Si l'hexène est présorbé sur le catalyseur on ne constate pas de diminution de pression totale après introduction de

(*) erreur relative $\pm$ 30 % (la vitesse de réaction est trop lente pour être mesurée avec précision).

l'hydrogène, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune réaction notable pendant la durée de l'expérience (30 mn).

2. L'allure des courbes $P = f(t)$ obtenues avec les autres catalyseurs que nous avons préparés par imprégnation - Ni sur kieselguhr et Ni sur "Ketjen" - est la même que celle des courbes que nous venons de présenter.

C_ DISCUSSION

I - HYPOTHESES DE CALCUL

1. Afin de rendre compte des résultats expérimentaux, nous utilisons l'isotherme de LANGMUIR (voir annexe p.I) qui permet de relier les pressions des corps à l'état gazeux p à leur taux de couvrage σ sur la surface du catalyseur.

$$(I) \qquad \sigma = \frac{\lambda p}{1 + \lambda p}$$

si une seule espèce de molécules gazeuses se chimisorbe sur la surface du catalyseur. Dans le cas où plusieurs molécules peuvent se chimisorber sur la même surface, on obtiendrait pour le taux de couvrage σ_x des molécules d'espèce x

$$(II) \qquad \sigma_x = \frac{\lambda_x \cdot p_x}{1 + \sum_i \lambda_i p_i}$$

En effet la vitesse d'adsorption des molécules x est alors

$$v_{ads} = k_{ads_x} \; p_x \left(1 - \sum_i \sigma_i\right)$$

La vitesse de désorption pour les molécules x est

$$v_{des} = k_{des_x} \; \sigma_x$$

A l'équilibre $v_{ads} = v_{des}$. Si l'on pose $k_{ads_x} / k_{des_x} = \lambda_x$, on obtient (II).

Les relations (I) et (II) s'appliquent aussi bien à l'adsorption physique (voir annexe, méthode B.E.T.) qu'à la chimisorption, car elles ne font appel à aucune hypothèse quant à la nature des liaisons existant entre le catalyseur et la molécule adsorbée.

Le coefficient d'adsorption λ du réactif sur la surface dépend, pour un même catalyseur, de la nature de la molécule adsorbée.

L'utilisation de l'isotherme de LANGMUIR nous oblige à admettre les hypothèses suivantes :

1) la surface du catalyseur est uniforme (tous les sites du catalyseur sont supposés équivalents vis-à-vis des molécules adsorbées) ;

2) il se forme une couche monomoléculaire (ou monoatomique) d'adsorbat dans le cas de la chimisorption ;

3) il n'y a pas d'interactions entre les molécules ou atomes adsorbés (on admet que la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de couvrage θ de la surface catalytique).

Si l'hypothèse 2 est certainement réalisée - voir § A.I., deuxième partie - il n'en va pas de même pour les hypothèses 1 et 3 car :

- tous les sites d'adsorption ne sont certainement pas équivalents, chaque site est caractérisé par une certaine valeur de l'énergie d'adsorption (41).

De plus SACHTER (37) a montré que la nature des sites peut changer avec θ : pour θ petit seuls interviennent des sites d'une certaine nature, disons A, dans l'adsorption de molécules d'une espèce donnée; pour θ plus grand des sites d'une autre nature, B, peuvent intervenir à leur tour.

- il y a certainement interaction entre les molécules adsorbées sur le catalyseur, ainsi nous avons vu que la chaleur de chimisorption de l'éthylène diminue lorsque θ augmente. Cependant RIDEAL et SWETT estiment que la chaleur de chimisorption de l'hydrogène E_{H_2} ne dépend pas de θ pour $0<\theta<0,77$ (10). WILSON trouve que la chaleur de chimisorption de l'acétylène E_a varie peu avec θ (26).

2. Nous admettons que la concentration superficielle du réactif x, soit $(x)_s$, est proportionnelle à la fraction de surface θ_x couverte par ce réactif, soit

$$(x)_s = \theta_x \cdot N$$

N est le nombre maximal de molécules adsorbables par unité de surface du catalyseur (couche monomoléculaire).

Nous avions admis implicitement que les réactifs gazeux obéissent à la loi des gaz parfaits (cette hypothèse est vérifiée à mieux que 2 % près pour les hydrocarbures utilisés dans les conditions 76 cm Hg et 150°C).

Nous admettons que les concentrations superficielles sont reliées aux vitesses de réaction sur la surface du catalyseur par des relations analogues à celles qui relient les concentrations aux vitesses en phase homogène :

$$- \frac{d\,(x)_s}{dt} = k\,(x)_s \cdot (y)_s$$

pour une réaction bimoléculaire entre x et y chimisorbés (mécanisme du type LANGMUIR - HINSHELWOOD)

$$- \frac{d\,(x)_s}{dt} = k\,(x)_s \cdot (y)$$

pour une réaction bimoléculaire entre x chimisorbé et y dans la couche de VAN DER WAALS (mécanisme du type RIDEAL)

3 - Nous admettons que l'étape déterminante de la vitesse globale de la réaction est l'une des étapes réactionnelles superficielles. Les phénomènes de diffusion peuvent en effet être une cause d'erreur pour l'étude cinétique lorsqu'on opère avec des catalyseurs poreux, à des pressions relativement élevées. Mais il est facile de se rendre compte si la diffusion a une influence quelconque sur la vitesse globale; pour cela on peut

- soit essayer de reproduire la série d'expériences à des pressions plus faibles
- soit vérifier que la vitesse de réaction déterminée par l'expérience v_1 obéit à la loi d'ARRHENIUS

$$\log \quad v_1 = k / (H) + a, \; k < 0$$

en effet la vitesse de diffusion v_2 obéit à une loi de la forme

$$v_2 = k'' \sqrt{(H)}, \; k'' > 0$$

donc augmente moins rapidement avec la température qu'une vitesse de réaction effective.

II - DISCUSSION DES RESULTATS

1) Hexyne -1

Rappelons nos résultats concernant la vitesse initiale dans l'hydrogénation de l'hexyne -1 :

- l'ordre par rapport à l'hydrogène est 1 ou 0,5 ;
- la vitesse passe par un maximum lorsque $(p_{hexy})_o$ augmente : ordre positif puis négatif ;
- l'énergie d'activation apparente est

$$E_{app} = 10,0 \text{ kc. mole}^{-1}$$

dans la région où $(p_{hexy})_o / (p_{H_2})_o$ est tel que l'ordre par rapport à l'hexyne est à peu près nul.

* * *

Le fait que la vitesse passe par un maximum lorsque $(p_{hexy})_o$ augmente semble indiquer que l'étape déterminante de vitesse est une réaction entre l'hydrogène chimisorbé et un complexe hexyne -1 chimisorbé - catalyseur, les deux espèces de molécules étant chimisorbées sur les mêmes sites.

En effet, si nous supposons que la chimisorption des deux espèces de molécules ne nécessite qu'un seul site par molécule et que la chimisorption se fait sans dissociation, nous pouvons envisager les mécanismes suivants.

1) Si l'hydrogène et l'hexyne -1 sont chimisorbés sur deux sites de nature différente on a

$$\tilde{\theta}_{H_2} = \frac{\lambda_{H_2} p_{H_2}}{1 + \lambda_{H_2} p_{H_2}} \qquad \tilde{\theta}_{hexy} = \frac{\lambda_{hexy} p_{hexy}}{1 + \lambda_{hexy} p_{hexy}}$$

D'après ce que nous avons vu plus haut, il vient pour l'expression de la vitesse dans un processus bimoléculaire :

$$-\frac{dp}{dt} = k \cdot \frac{\lambda_{H_2} p_{H_2}}{1 + \lambda_{H_2} p_{H_2}} \cdot \frac{\lambda_{hexy} p_{hexy}}{1 + \lambda_{hexy} p_{hexy}}$$

On peut admettre que l'hydrogène est moins fortement chimisorbé que l'alcyne :

$$\lambda_{H_2} << \lambda_{hexy}$$

et comme p_{H_2} et p_{hexy} sont du même ordre de grandeur dans nos expériences, on peut avoir les cas suivants :

a) $\lambda_{H_2} P_{H_2} << \lambda_{hexy} P_{hexy} << 1$ l'expression de la vitesse peut être réduite à $-\frac{dP}{dt} \# k_1^a \cdot P_{H_2} \cdot P_{hexy}$

b) $\lambda_{H_2} P_{H_2} << 1 << \lambda_{hexy} P_{hexy}$ " $-\frac{dP}{dt} \# k_1^b \cdot P_{H_2}$

c) $1 << \lambda_{H_2} P_{H_2} << \lambda_{hexy} P_{hexy}$ " $-\frac{dP}{dt} \# k_1^c$

Donc l'ordre par rapport à l'hydrogène passe de 1 à 0 lorsque la pression partielle d'hydrogène augmente. De même l'ordre par rapport à l'hexyne-1 passe de 1 à 0 lorsque P_{hexy} augmente.

2) Si l'hydrogène et l'hexyne -1 sont chimisorbés sur deux sites de même nature on a

$$\sigma_{H_2} = \frac{\lambda_{H_2} P_{H_2}}{1 + \lambda_{H_2} P_{H_2} + \lambda_{hexy} P_{hexy}} \qquad \sigma_{hexy} = \frac{\lambda_{hexy} P_{hexy}}{1 + \lambda_{H_2} P_{H_2} + \lambda_{hexy} P_{hexy}}$$

$$\text{et} \qquad -\frac{dP}{dt} = k \frac{\lambda_{H_2} P_{H_2} \lambda_{hexy} P_{hexy}}{(1 + \lambda_{H_2} P_{H_2} + \lambda_{hexy} P_{hexy})^2}$$

Dans la mesure ou $\lambda_{H_2} P_{H_2}$ est petit devant $\lambda_{hexy} P_{hexy}$ l'ordre par rapport à l'hydrogène est égal à 1 quelle que soit la pression partielle d'hydrogène. Au contraire la réaction n'a pas d'ordre par rapport à la pression partielle d'hexyne en général. On peut considérer les cas extrêmes suivants :

a) $\lambda_{H_2} P_{H_2} << \lambda_{hexy} P_{hexy} << 1$ alors $-\frac{dP}{dt} \# k_2^a P_{H_2} P_{hexy}$

b) $\lambda_{H_2} P_{H_2} << 1 << \lambda_{hexy} P_{hexy}$ alors $-\frac{dP}{dt} \# k_2^b P_{H_2} (P_{hexy})^{-1}$

c) $1 << \lambda_{H_2} P_{H_2} << \lambda_{hexy} P_{hexy}$ " $-\frac{dP}{dt} \# k_2^c P_{H_2} (P_{hexy})^{-1}$

L'ordre par rapport à l'hexyne est égal à 1 pour p_{hexy} très petit et à -1 pour p_{hexy} très grand.

3) Si l'hydrogène de la couche de VAN DER WAALS réagissait avec l'hexyne chimisorbé, on aurait :

$$-\frac{dP}{dt} = k_3 \; p_{H_2} \; \frac{\lambda_{hexy} \; p_{hexy}}{1+\lambda_{hexy} \; p_{hexy}}$$

donc l'ordre est 1 par rapport à l'hydrogène et l'ordre par rapport à l'hexyne passe de 1 à 0 lorsque p_{hexy} augmente.

Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec le cas N°2 : réaction entre l'hexyne et l'hydrogène tous deux chimisorbés sur des sites de même nature, l'hexyne étant plus fortement chimisorbé que l'hydrogène. En effet si on examine le graphique donnant $-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o$ en fonction de $(p_{hexy})_o$ à $P<P_A$ on constate que pour $(p_{H_2})_o$ constant l'ordre par rapport à l'hexyne d'abord positif devient négatif lorsque $(p_{hexy})_o$ augmente.

En fait la chimisorption de l'acétylénique doit nécessiter deux sites

$$2\,M + R - C\equiv C - H \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R-\underset{M}{C} = \underset{M}{CH}$$

ce qui revient à dire que l'expression donnant $\tilde{\sigma}_{hexy}$ en fonction de $\lambda_{hexy} \; p_{hexy}$ a une expression plus compliquée que

$$\tilde{\sigma}_{hexy} = \frac{\lambda_{hexy} \; p_{hexy}}{1+ \lambda_{H_2} \; p_{H_2} + \lambda_{hexy} \; p_{hexy}}$$

l'hypothèse qui consisterait à prendre pour la vitesse d'adsorption l'expression

$$k_1 \; p_{hexy} \; (1-\tilde{\sigma}_{hexy} - \tilde{\sigma}_H)^2$$

est certainement erronée étant donné qu'elle fait abstraction de la condition géométrique à laquelle doivent satisfaire les deux sites M.

L'examen mathématique correct se heurte à de sérieuses difficultés de calcul de probabilité.

La vitesse de désorption peut certainement se mettre sous la forme $\underline{k}_1 \quad \tilde{\sigma}_{hexy}$

En ce qui concerne l'hydrogène, sa chimisorption doit être dissociative suivant

$$1/2\ H_2 + M \underset{\underline{k}_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{M}{\overset{H}{|}}$$

ce qui donne à l'équilibre

$$k_2\ (p_{H_2})^{1/2}\ (1-\tilde{\sigma}_H - \tilde{\sigma}_{hexy}) = \underline{k}_2\ \tilde{\sigma}_H$$

En résumé, nos résultats concernant l'hydrogénation de l'hexyne -1 peuvent s'interpréter à l'aide du mécanisme proposé par BOND (26) pour l'acétylène

$$2\ M + R - C \equiv C - H \rightleftharpoons R-\underset{M}{\overset{|}{C}} = \underset{M}{\overset{|}{C}}-H$$

$$1/2\ H_2 + M \rightleftharpoons \underset{M}{\overset{H}{|}}$$

L'étape déterminante serait la réaction bimoléculaire entre un atome d'hydrogène chimisorbé et un complexe de chimisorption de l'hexyne.

$$R - \underset{M}{\overset{|}{C}} = \underset{M}{\overset{|}{C}} - H + \underset{M}{\overset{H}{|}} \longrightarrow R - CH = \underset{M}{\overset{|}{CH}}$$

ou $$R - CH = \underset{M}{\overset{|}{CH}} + \underset{M}{\overset{H}{|}} \longrightarrow R - CH = CH_2$$

Le complexe semi-hydrogéné peut également se transformer par isomérisation en radical libre initiateur de polymérisation du type vinylique avec d'autres molécules d'hexyne chimisorbées.

$$R - CH = \underset{\underset{M}{|}}{CH} \rightleftharpoons R - \underset{\underset{M}{|}}{CH} - \overset{*}{\underset{\underset{M}{|}}{CH}}$$

Nous pensons qu'il se forme effectivement des polymères (cf.remarque importante N°1, partie expérimentale). Qu'il se forme moins de polymères qu'au cours de l'hydrogénation de l'acétylène (26) - nous avons obtenu à 200°C

$$\underline{p}_L \# (p_{H_2})_o - 0{,}2 \quad (p_{hexy})_o$$

soit environ 20 % de polymères - n'est pas surprenant : la grosseur de R, reste butyle, doit empêcher l'approche des autres molécules du radical libre

$$R - \underset{\underset{M}{|}}{CH} - \overset{*}{\underset{\underset{M}{|}}{CH}}$$

Si nous voulons que figurent dans l'expression globale de la vitesse de réaction toutes les étapes réactionnelles dont nous venons de supposer l'existence et en particulier la formation du complexe semi-hydrogéné et son hydrogénation en hydrocarbure éthylénique, désorbé :

$$(1) \quad R\text{-}C \equiv C\text{-}H + 2M \underset{\underline{k}_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R\text{-}\underset{\underset{M}{|}}{C} = \underset{\underset{M}{|}}{C}\text{-}H \qquad \sigma_{hexy}$$

$$(2) \quad \frac{1}{2} \; H_2 + M \underset{\underline{k}_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \underset{\underset{M}{|}}{H} \qquad \sigma_H$$

$$(3)\quad R\text{-}\underset{\underset{M}{|}}{C} = \underset{\underset{M}{|}}{C}\text{-}H \;+\; \underset{\underset{M}{|}}{H} \xrightarrow{k_3} R - CH = \underset{\underset{M}{|}}{C}\text{-}H$$

$$\sigma_{hexy} \qquad \sigma_H \qquad\qquad \sigma_x$$

$$(4)\quad R\text{-}CH = \underset{\underset{M}{|}}{C}\text{-}H \;+\; \underset{\underset{M}{|}}{H} \xrightarrow{k_4} R - CH = CH_2$$

$$\sigma_x \qquad \sigma_H$$

la réaction $R\text{-}\underset{\underset{M}{|}}{C} = \underset{\underset{M}{|}}{C}\text{-}H + \underset{\underset{M}{|}}{H} \xleftarrow[\underline{k}_3]{} R - CH = \underset{\underset{M}{|}}{C}\text{-}H$

étant supposée peu probable,

nous proposons d'écrire pour la vitesse de la réaction

$$(I)\qquad -\frac{dp}{dt} = k_4\ \sigma_x\ \sigma_H$$

σ_H est donné par (2), soit, pour l'équilibre adsorption - désorption :

$$k_2\ p_{H_2}^{1/2}\ (1-\sigma_H - \sigma_{hexy}) = \underline{k}_2\ \sigma_H$$

soit
$$\sigma_H = \frac{k_2\ p_{H_2}^{1/2}\ (1-\sigma_{hexy})}{\underline{k}_2 + k_2\ p_{H_2}^{1/2}}$$

ou encore
$$(II)\quad \sigma_H = \frac{\lambda_H\ p_{H_2}^{1/2}\ (1-\sigma_{hexy})}{1 + \lambda_H\ p_{H_2}^{1/2}}$$

σ_x est déterminé en fonction de σ_{hexy} en écrivant l'état stationnaire pour $R\text{-}CH = \underset{\underset{M}{|}}{CH}$, soit

$$(III)\qquad \sigma_x = \frac{k_3}{k_4}\ \sigma_{hexy}$$

En portant ces valeurs σ_x et σ_H dans l'expression de la vitesse : en (I), il vient

$$(IV) \qquad \boxed{-\frac{dP}{dt} = k_3 \frac{\lambda_H P_{H_2}^{1/2}}{1+\lambda_H P_{H_2}^{1/2}} \sigma_{hexy} (1-\sigma_{hexy})}$$

avec $\sigma_{hexy} = \int (p_{hexy})$, fonction compliquée faisant intervenir la probabilité de chimisorption de l'hydrocarbure acétylénique sur deux sites qui répondent à une condition géométrique bien définie (cf.plus haut).

a) Pour p_{H_2} constant, l'expression de la vitesse se réduit à

$$(IV^{bis}) \qquad -\frac{dP}{dt} = k \quad \sigma_{hexy} \quad (1-\sigma_{hexy})$$

La vitesse est nulle lorsque $\sigma_{hexy} = 0$ et lorsque $\sigma_{hexy} = 1$, elle est maximum pour $\sigma_{hexy} = 1/2$

b) Pour σ_{hexy} = constant et p_{H_2} variable, si le terme $\lambda_H p_H^{1/2}$ est petit devant 1, on a pour la vitesse une loi de la forme

$$(IV^{ter}) \qquad -\frac{dP}{dt} = k' \sqrt{p_{H_2}}$$

Nous voyons que l'expression mathématique de la vitesse: relation (IV) est compatible avec l'expérience : ordre 1/2 par rapport à l'hydrogène, conditions aux limites satisfaisantes pour $-\frac{dP}{dt} = \int (\sigma_{hexy})$

2) Hexène -1

Rappelons les résultats que nous avons obtenus

- l'ordre par rapport à l'hydrogène semble égal à 1 à 144°C mais

le domaine de variation de $(p_{H_2})_o$ que l'on peut étudier est trop étroit pour que nous puissions être affirmatifs à ce sujet.

- l'influence de $(p_{hex})_o$ sur la vitesse initiale peut être exprimée par une relation de la forme

$$(I) \qquad \frac{(p_{hex})_o}{-\left(\frac{dp}{dt}\right)_o} = k\,(p_{hex})_o + k' \text{ à } 144°C$$

La droite expérimentale donne

$$k' = 1{,}3.10^{-2} \text{ C.G.S.}$$

$$k = 1{,}15.10^{-3} \text{ C.G.S.}$$

- la vitesse initiale de la réaction en fonction de la température passe par un maximum entre 150 et 170°C.

La relation (I) peut être considérée comme la transformée de

$$(II) \qquad -\left(\frac{dp}{dt}\right)_o = K\,\frac{l(p_{hexy})_o}{1+l(p_{hex})_o}\,.\,(p_{H_2})_o$$

avec $(p_{H_2})_o$ = constant

En effet (II) peut s'écrire

$$(III) \qquad \frac{(p_{hex})_o}{-\left(\frac{dp}{dt}\right)_o} = \frac{1}{Kl(p_{H_2})_o}\,(p_{hex})_o + \frac{1}{Kl\,(p_{H_2})_o}$$

Les valeurs expérimentales ci-dessus pour k et k' nous permettent de calculer l et K.

On trouve

$$l = 8{,}85\,.\,10^{-6} \text{ C.G.S.}$$

$$K = 1{,}89\,.\,10^{-3} \text{ C.G.S.}$$

Pour chaque valeur de $(p_{H_2})_o$ on a une droite définie par la relation (III). Toutes ces droites constituent une famille

satisfaisant à la condition

$$\frac{\text{pente}}{\text{ordonnée à l'origine}} = 1 \quad \text{(constant)}$$

Signification physique de 1 et K

Deux mécanismes peuvent rendre compte de la loi expérimentale (II) :

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_o = K \frac{1\,(p_{hex})_o}{1+1\,(p_{hex})_o} \cdot (p_{H_2})_o$$

1er mécanisme

L'étape déterminante serait une réaction entre l'hydrogène dans la couche de VAN DER WAALS et un complexe hexène et catalyseur (mécanisme du type RIDEAL).

Alors $\dfrac{1\,(p_{hex})_o}{1+1\,(p_{hex})_o} = \theta_{hex}$, donc

K est proportionnel à la constante de vitesse de cette réaction 1 est le coefficient d'adsorption de l'hexène sur le catalyseur.

Cependant, nous ne pensons pas qu'un tel mécanisme puisse avoir lieu car nous avons vu -remarque 1,hydrogénation de l'hexène, partie expérimentale - que lorsque l'hexène est présorbé, il n'y a aucune réaction notable.

2ème mécanisme : mécanisme de TWIGG

Il suppose que la chimisorption de l'hydrogène est consécutive à la réaction d'une molécule d'hydrogène sur une molécule d'éthylène chimisorbée

$$R - CH = CH_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} R - \underset{\theta_{hex}}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}} - \underset{M}{\underset{|}{\overset{|}{CH_2}}}$$

$$R\text{-}\underset{\underset{M}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{M}{|}}{CH_2} + H_2 \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} R\text{-}CH_2 - \underset{\underset{M}{|}}{CH_2} + \underset{\underset{M}{|}}{H} \xrightarrow{k_3} R\text{-}CH_2 - CH_3$$

σ_{hex} $\qquad$ σ_x $\quad$ σ_H

La vitesse de formation du composé saturé est

$$(IV) \qquad -\frac{dP}{dt} = k_3 \; \sigma_x \; \sigma_H$$

Exprimons l'état stationnaire pour $R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{M}{|}}{CH_2}$ à l'aide des réactions (2), (3) et (-2)

$$\frac{d\left[R\text{-}CH_2 - \underset{\underset{M}{|}}{CH_2}\right]}{dt} = k_2 \; p_{H_2} \; \sigma_{hex}$$

$$-\frac{d\left[R\text{-}CH_2 - \underset{\underset{M}{|}}{CH_2}\right]}{dt} = k_{-2} \; \sigma_x \; \sigma_H + k_3 \; \sigma_x \; \sigma_H$$

A l'équilibre on a :

$$k_2 \; p_{H_2} \; \sigma_{hex} = k_{-2} \; \sigma_x \; \sigma_H + k_3 \; \sigma_x \; \sigma_H$$

d'où

$$\sigma_x = \frac{k_2 \; p_{H_2} \; \sigma_{hex}}{(k_{-2} + k_3) \; \sigma_H}$$

En portant cette expression de σ_x dans (IV) il vient

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{k_2 \; k_3}{k_{-2} + k_3} \; p_{H_2} \; \sigma_{hex}$$

Mais (V) $\qquad \sigma_{hex} = \dfrac{(k_1/k_{-1}) \; p_{hex}}{1+(k_1/k_{-1}) \; p_{hex}}$

d'après l'isotherme de LANGMUIR.

Donc

$$(VI) \qquad \boxed{-\frac{dP}{dt} = \frac{k_2 \; k_3}{\underline{k}_2 + k_3} \cdot \frac{(k_1/\underline{k}_1)\; P_{hex}}{(k_1/\underline{k}_1)\; P_{hex} + 1} \; P_{H_2}}$$

Avec ce deuxième mécanisme la signification de K et 1 est la suivante :

$K = \dfrac{k_2 \cdot k_3}{\underline{k}_2 + k_3}$, expression où figurent les constantes de vitesse des étapes déterminantes.

$$R\text{-}\underset{\mathbb{M}}{CH}\text{-}\underset{\mathbb{M}}{CH_2} + H_2 \underset{\underline{k}_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\mathbb{M}}{CH_2} + \underset{\mathbb{M}}{H} \xrightarrow{k_3} R\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

$1 = k_1/\underline{k}_1$, donc $1 = \lambda_{hex}$ coefficient d'adsorption de l'hexyne -1.

Le point faible de l'expression mathématique d'un tel mécanisme est dans l'expression de la relation (V) utilisée pour σ_{hex} : cette relation ne tient pas compte des faits suivants :

1) la chimisorption de l'hydrocarbure éthylénique est certainement associative sur deux sites.

2) des molécules d'espèce différente sont également chimisorbées à la surface du catalyseur.

B I B L I O G R A P H I E

(1) RIDEAL et TWIGG, Proc. Roy. Soc., 171,A., 55 (1939)

(2) BEECK, SMITH et WHEELER, Proc. Roy. Soc., 177,A, 62 (1940)

(3) FOSS et EYRING, J. phys. Chem., 62, 103 (1958)

(4) WANNINGER et SMITH, Chem. Weckblad, 56, 273 (1960)

(5) AMENOMIYA, Shokubai, 2, 1 (1960)

(6) BEECK, Proc. Roy. Soc. 177,A, 64 (1940)

(7) Heterogeneous Catalysis, Discuss. Faraday Soc., 1950

(8) TWIGG et RIDEAL, Trans. Faraday Soc., 36, 533 (1940)

(9) MATSUDA, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.,5, 71(1957)

(10) RIDEAL et SWETT, Proc. Roy. Soc. 257 A, 291 (1960)

(11) MIYAHARA, J. Research Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.,5,87(1957)

(12) POLANYI, Trans. Faraday Soc., 30, 1164 (1934)

(13) BOND et MANN, J. Chem. Soc. 1959, 3566.

(14) BOND et MANN, J. Chem. Soc. 1958, 4738.

(15) GRIGNON et coll., Revue inst.fr.du pétrole et Ann.Combustibles liq., 14, 214 (1959)

(16) BOND et coll., Trans. Faraday Soc., 54, 1537 (1958)

(17) SILCOCKS, Proc. Roy. Soc. 242,A, 411 (1957)

(18) ERSHOV et coll., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 133, 108 (1960)

(19) SHUIKIN et TULUPOV, Zh. obshch. Khim., 27, 1448 (1957)

(20) LUCCHESI et coll., J. Amer. Chem. Soc., 81, 3235 (1959)

(21) CONN et TWIGG, Proc. Roy. Soc., 171,A, 75 (1939)

(22) EGLOFF, Réactions of pure hydrocarbons (Reinhold Publ. Corp.)

(23) KEMBALL et ROONEY, Proc. Roy. Soc., 257,A, 132 (1960)

(24) BOND et WELLS, 2e Congrès intern.de catalyse (Paris,1960), Section I, N°55

(25) ELEY, Catalysis, t.3, p.49

(26) BOND, Catalysis, t.3, p.108

(27) ZUR STRASSEN, Z. phys. Chem. 169,A, 81 (1934)

(28) SHERIDAN, J. chem. Soc., 1944, 373

(29) LAIDLER, Catalysis, T.1, p.119

(30) GROSSI, Il nuovo cimento II, 147 (1916)

(31) LAIDLER, WALL et MARKAM, J. chem. Phys.,21, 949 (1953)
(32) BEECK, Rev. mod. Phys., 17, 61 (1945)
(33) TAMARU, Bull. chem. Soc. Jap., 23, 64 (1950)
TAMARU, Bull. chem. Soc. Jap., 23, 180 (1950)
(34) BALANDIN, Acta Physicochim. U.R.S.S., 22, 80 (1947)
(35) SHERIDAN, J. Chem. Soc., 1945, 133
(36) SHERIDAN, J. chem. Soc., 1945, 470
(37) SACHTER, Intern. Kongr. Elektronenmikroscopie, 4, Berlin (1958), Verhandl. 1, 801 (Pub.1960)
(38) GREEN et coll., Trans. Faraday Soc., 55, 2152 (1959)
(39) WOJTKOWIAK, Thèse Caen, 1961.
(40) TRAPNELL, Catalysis, T.3, p.1
(41) SIPS, J. Chem. Phys. 16, 490 (1948)

Les résultats que nous avons obtenus, concernant l'hydrogénation de l'hexyne -1 et de l'hexène -1, pour des températures de l'ordre de 100 à 200°C sont :

1) pour l'hexyne -1 sur un catalyseur aux Co et Mo déposés sur un silicoaluminate :

l'ordre initial par rapport à l'hydrogène est 1 ou 0,5 (pour une pression totale de l'ordre de la pression atmosphérique);

la vitesse initiale passe par un maximum lorsque la pression partielle initiale d'hexyne -1 augmente (pour des pressions partielles de l'ordre de 10 cm Hg) ;

l'énergie d'activation apparente est 10,0 $kc.mole^{-1}$.

2) pour l'hexène -1 sur un catalyseur au Ni déposé sur un silicoaluminate : la vitesse initiale dépend de la pression partielle initiale de l'hexyne -1 selon

$$-\left(\frac{dP}{dt}\right)_o = \frac{K(p_{hex})_o}{1+K'(p_{hex})_o} \quad ;$$

la vitesse initiale semble proportionnelle à la pression initiale d'hydrogène ;

la vitesse initiale passe par un maximum entre 150 et 170°C lorsque la température augmente.

Ces résultats sont compatibles avec les mécanismes suivants :

1) pour l'hexyne -1, mécanisme du type LANGMUIR - HINSHELWOOD entre l'hydrogène et l'hexyne tous deux chimisorbés sur des sites de même nature, l'hexyne étant plus fortement chimisorbé que l'hydrogène ;

2) pour l'hexène -1, mécanisme du type TWIGG : la chimisorption de l'hydrogène est essentiellement consécutive à la réaction d'une molécule d'hexène chimisorbé sur une molécule d'hydrogène de la couche de VAN DER WAALS.

Dans l'un et l'autre cas l'étude théorique du mécanisme se heurte à une difficulté mathématique dans l'expression de la chimisorption sur deux sites de la molécule d'hydrocarbure insaturé.

A N N E X E

Méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER

I - Principe

BRUNAUER et coll. ont étendu le raisonnement qui permit à LANGMUIR (J. Amer. Chem. Soc., 40, 1931 (1918)) de trouver la relation

$$(I) \qquad v = v_m \frac{\lambda p}{1+\lambda p}$$

v : volume adsorbé à la pression p

v_m : volume correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire complète.

(I) est obtenu moyennant les hypothèses suivantes : surface uniforme, c'est-à-dire dont tous les éléments de surface ds ont les mêmes propriétés, couche monomoléculaire, absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Pour établir (I), LANGMUIR considère l'adsorption gazeuse comme un équilibre statistique entre l'adsorption et la désorption.

Probabilité de désorption du gaz :

$$(1) \quad p_d = b\ S_1$$

S_1 : aire de la surface unitaire du solide recouverte de gaz

Probabilité d'adsorption du gaz :

$$(2) \quad p_a = a.p.S_o$$

p : pression du gaz

S_o : aire de la surface unitaire nue du solide.

La probabilité de désorption du gaz peut encore s'écrire :

$$p_d = b' \quad S_1 \quad e^{-E/RT}$$

E : chaleur molaire de désorption

BRUNAUER, EMMETT et TELLER (J.Amer.Chem. Soc. 60, 309 (1938)) ont étendu ce raisonnement à un nombre quelconque de couches gazeuses adsorbées et fait le bilan, pour chaque couche, de la quantité de gaz qui y est adsorbée et désorbée pendant l'unité de temps. Ils aboutissent pour la couche i à :

$$a_i \; p \; S_{i-I} = b_i \quad S_i \quad e^{-E_i/RT}$$

Aire totale : $A = \sum S_i$

Volume total adsorbé : $V = V_o \quad \sum i \; S_i$

V_o : Volume de gaz adsorbé sur l'unité de surface par une couche unique de gaz

$AV_o = V_m$: volume de gaz adsorbé quand toute la surface est couverte par une couche unique de gaz.

$$(4) \qquad \frac{V}{AV_o} = \frac{\sum i \; S_i}{\sum S_i}$$

Le calcul de (4) conduit, moyennant les hypothèses

$E_I \neq E_2$ mais $E_2 = E_3 = \ldots = E_i$

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \ldots = \frac{b_i}{a_i} \quad ,$$

à l'isotherme B.E.T. classique :

$$\frac{P}{V\,(P_o - P)} = \frac{1}{C\,V_m} + \frac{C-1}{C\,V_m} \times \frac{P}{P_o}$$

où :

P_o = tension de vapeur saturante du gaz adsorbé (azote) à la température de l'expérience : le réservoir contenant le solide est refroidi dans l'azote liquide.

Avec l'azote $P_o \# 750$ mm Hg

V_m = volume du gaz adsorbé quand toute la surface est oouverte par une couche monomoléculaire.

V = volume de gaz adsorbé à la pression P de l'expérience

On détermine un certain nombre de couples (P,V), construit la courbe

$$\frac{P}{(P_o - P)V} = \int (P/P_o)$$

qui est effectivement une droite pour :

$$0{,}05 < P/P_o < 0{,}20$$

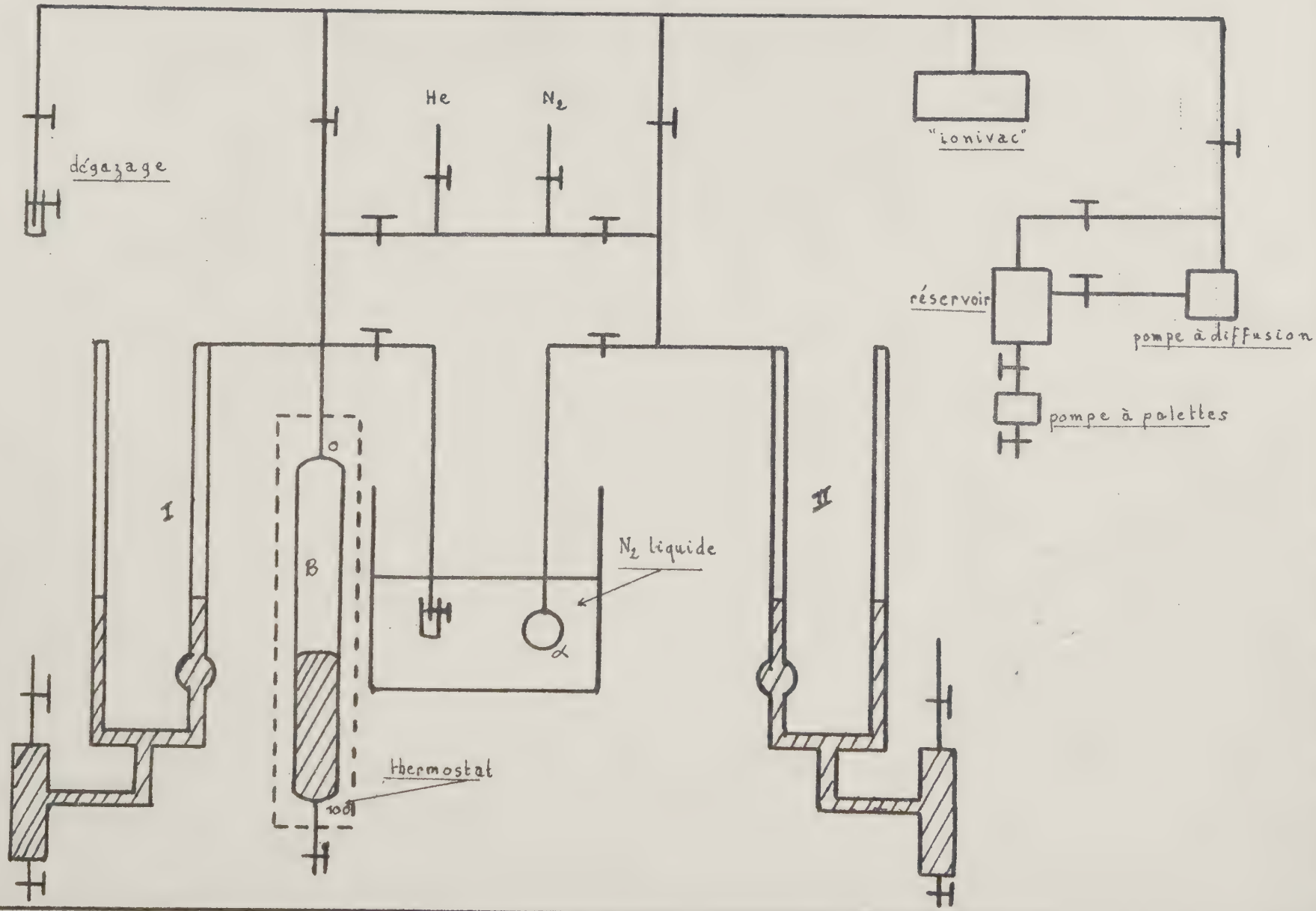
La pente $p = \frac{C-1}{C\,V_m}$ et l'ordonnée à l'origine $h = \frac{1}{C\,V_m}$ sont déterminées graphiquement, on en déduit V_m

Il est possible de connaître le nombre de molécules qui couvrent d'une couche unique la surface si l'on sait la valeur de l'aire d'une molécule d'azote (16,2 $\mathring{A}^2$ à l'état liquide) . Donc :

$$S_g = \frac{V_m}{m} \cdot \frac{1}{22400} \cdot (6{,}06.10^{23}) \cdot (16{,}2 \cdot 10^{-16})$$

$$S_g = 4{,}38 \cdot \frac{V_m}{m}$$

APPAREIL B. E. T.



V_m en cm^3
S_g en m^2/g
m : masse du catalyseur en g.

II - Application

1. Appareil utilisé (méthode volumétrique)

Il est conforme au schéma ci-contre. Les faibles pressions - de l'ordre de 1.10^{-3} mm Hg - sont obtenues à l'aide d'une pompe à palettes comme pompe préliminaire et d'une pompe à diffusion de mercure avec piège à air liquide. La mesure de pression se fait à l'aide d'une jauge à ionisation. B est une burette maintenue à température constante, le volume offert aux gaz peut être choisi entre 0 et 100 cm^3 en faisant varier le niveau de mercure. I et II sont des manomètres à mercure.

2. Méthode expérimentale

a) L'échantillon placé dans une ampoule est pesé puis dégazé, dans la position indiquée "dégazage" sur le schéma, à 200°C pendant 48 h.

b) L'ampoule qui contient l'échantillon est placée sous vide dans la position indiquée sur le schéma entre la burette B et l'ampoule . Les mesures suivantes sont faites :

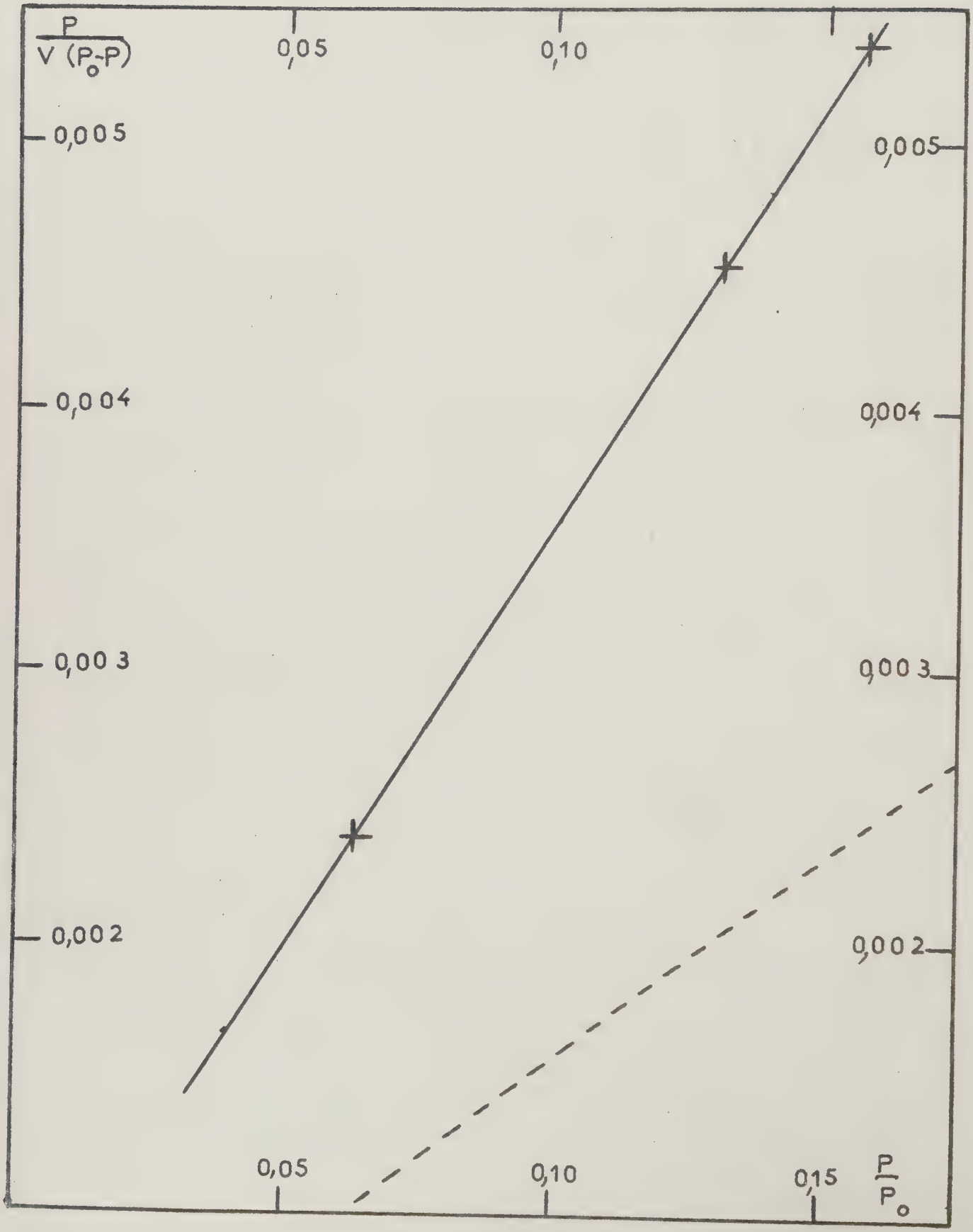
b.1. Mesure de l'espace mort à température ambiante avec l'hélium : la ligne est dégazée, l'hélium est introduit dans la burette B à volume, pression et température connus. Le robinet qui communique avec l'ampoule à catalyseur est ouvert et les nouvelles conditions du gaz (pression et éventuellement température) sont notées.

Mesure de l'espace mort à température de l'azote liquide : les opérations sont identiques, mais l'ampoule à catalyseur est

Isothermes B.E.T.

Ni sur "Weissperlen" ——————

Ni sur Kieselguhr – – – –



plongée dans un bain d'azote liquide.

b.2. Isotherme B.E.T. ; détermination de S_g

On mesure la pression de vapeur saturante P_o de l'azote à l'aide du manomètre II qui communique avec l'ampoule α qui contient N_2 liquide en équilibre avec sa vapeur.

On envoie un volume connu d'azote à la pression P_1, lue à l'aide du manomètre I dans la burette B, puis on ouvre le robinet qui fait communiquer B avec le catalyseur et on note la nouvelle pression P_2. Cette manipulation nous permet de déterminer un couple de valeurs (P,V), donc un couple de valeurs $\left(\frac{P}{V(P_o-P)}, \frac{P}{P_o}\right)$ de l'isotherme B.E.T. Nous faisons deux autres déterminations pour tracer l'isotherme B.E.T. . Des exemples d'isothermes expérimentales sont données sur la figure ci-contre. L'isotherme tracée en pointillés est effectivement une droite pour $0,04 < \frac{P}{P_o} < 0,25$, les points expérimentaux qui ont permis de tracer cette droite sont à l'extérieur du domaine de la figure ci-contre.

b.3. Adsorption totale; détermination de V_g

Nous faisons arriver N_2 sur le catalyseur à une pression P légèrement inférieure (de l'ordre de 5 mm de mercure) à la pression P_o, l'ampoule qui contient le catalyseur étant toujours dans l'azote liquide. Dans ces conditions les pores du catalyseur sont remplis d'azote liquide mais la surface externe du catalyseur et la paroi de l'ampoule restent sèches. Lorsqu'on laisse l'ampoule qui contient le catalyseur revenir à la température ambiante, l'azote se désorbe et son volume est déterminé au moyen de la burette B, d'où l'on déduit le volume de pores par unité de masse.

DOSAGE GRAVIMETRIQUE DU NICKEL DES CATALYSEURS

1. Mise en solution

Un échantillon de 0,5 - 1g de catalyseur est traité par 50 cm^3 d'acide nitrique fumant. On évapore à sec, reprend par 20 cm^3 HNO_3,2N; lave; alcalinise le filtrat par NH_4OH,2N pour précipiter $Al(OH)_3$. Le filtrat qui contient Ni^{++} est complété à 500 cm^3.

2. Dosage du nickel

On prélève 50 cm^3 de la solution précédente. On neutralise avec une solution diluée d'acide nitrique, ajoute 10g d'acide tartrique; la solution est portée à 80°C. On ajoute alors 20 cm^3 de diméthylglyoxime à 1 % en solution alcoolique puis une solution d'ammoniaque jusqu'à faible basicité. Il se forme un précipité rouge qu'on laisse décanter pendant 1h ; filtre sur verre fritté N°3 ; lave à l'eau froide. Le précipité est chauffé à 110°C jusqu'à masse constante. De la masse de diméthylglyoxime de nickel on déduit la masse de nickel contenu dans l'échantillon de catalyseur.

VU

Le Président du Jury,

N. LOZAC'H

VU

Le Doyen,

N. LOZAC'H

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Caen, le

Le Recteur, Président du Conseil
de l'Université,

P. DAURE